

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/090033 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 63/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005004
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 7 日 (07.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- |               |                             |    |
|---------------|-----------------------------|----|
| 特願2003-103346 | 2003 年 4 月 7 日 (07.04.2003) | JP |
| 特願2003-103357 | 2003 年 4 月 7 日 (07.04.2003) | JP |
| 特願2003-103435 | 2003 年 4 月 7 日 (07.04.2003) | JP |
| 特願2003-103438 | 2003 年 4 月 7 日 (07.04.2003) | JP |
| 特願2003-103443 | 2003 年 4 月 7 日 (07.04.2003) | JP |

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池澤 良一 (IKEZAWA, Ryoichi) [JP/JP]. 奈良 直紀 (NARA, Naoki) [JP/JP]. 茶木 秀幸 (CHAKI, Hideyuki) [JP/JP]. 水上 義裕 (MIZUKAMI, Yoshihiro) [JP/JP]. 遠藤 由則 (ENDO, Yoshinori) [JP/JP]. 柏原 隆貴 (KASHIHARA,

Takaki) [JP/JP]. 古沢 文夫 (FURUSAWA, Fumio) [JP/JP]. 吉井 正樹 (YOSHII, Masaki) [JP/JP]. 萩原 伸介 (HAGIWARA, Shinsuke) [JP/JP]. 片寄 光雄 (KATAYOSE, Mitsuo) [JP/JP].

(74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 3 号 虎ノ門第一ビル 9 階 Tokyo (JP).

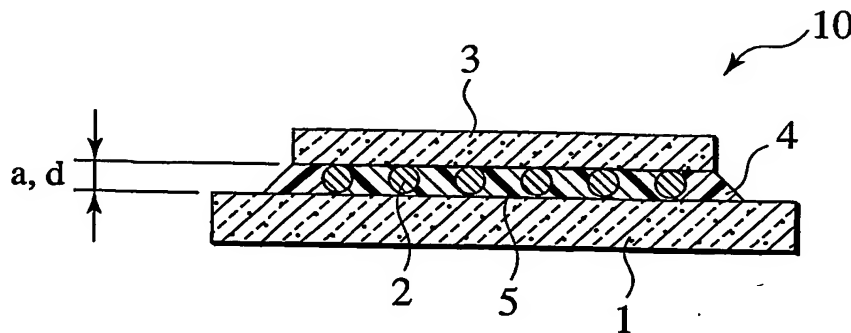
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: EPOXY RESIN MOLDING MATERIAL FOR SEALING USE AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 封止用エポキシ樹脂成形材料及び半導体装置



(57) Abstract: An epoxy resin molding material for sealing semiconductor packages, comprising epoxy resin (A), curing agent (B) and inorganic filler (C) as indispensable components, wherein the inorganic filler (C) has an average particle diameter of 12  $\mu\text{m}$  or less and a specific surface area of 3.0  $\text{m}^2/\text{g}$  or greater.

(57) 要約: (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤及び (C) 無機充填剤を必須成分とする半導体パッケージの封止用であるエポキシ樹脂成形材料において、前述の無機充填剤 (C) の平均粒径が 12  $\mu\text{m}$  以下で、且つ比表面積が 3.0  $\text{m}^2/\text{g}$  以上である半導体封止用樹脂組成物。



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

- 1 -

## 明細書

## 封止用エポキシ樹脂成形材料及び半導体装置

- 5 本出願は、同出願人により先にされた日本国特許出願、すなわち、特願2003-103346号(出願日2003年4月7日)、特願2003-103357号(出願日2003年4月7日)、特願2003-103435号(出願日2003年4月7日)、特願2003-103438号(出願日2003年4月7日)及び特願2003-103443号(出願日2003年4月7日)に基づく優先権主張を伴うものであって、
- 10 これらの明細書を参照のためにここに組み込むものとする。

## 技術分野

本発明は、封止用エポキシ樹脂成形材料及び半導体装置に関する。

- さらに詳しくは、本発明はフリップチップ実装用のアンダーフィル材として好適な
- 15 充填性に優れる封止用エポキシ樹脂成形材料に関する。また本発明は前述の封止用エポキシ樹脂成形材料により封止されたボイド等の成形不良や耐リフロー性、耐湿性等の信頼性が良好なフリップチップ実装型の半導体装置に関する。

## 背景技術

- 20 従来から、トランジスタ、IC等の電子部品装置の素子封止の分野では生産性、コスト等の面から樹脂封止が主流となり、エポキシ樹脂成形材料が広く用いられている。その理由としては、エポキシ樹脂が電気特性、耐湿性、耐熱性、機械特性、インサート品との接着性などの諸特性のバランスが良好だからである。

近年、電子部品のプリント配線板への高密度実装化が進んでいることに伴い、半導

体装置は従来のピン挿入型のパッケージから、表面実装型のパッケージが主流になっている。表面実装型の I C、L S I などは、実装密度を高くし実装高さを低くするために、薄型、小型のパッケージになっており、素子のパッケージに対する占有体積が大きくなり、パッケージの肉厚は非常に薄くなってきた。また素子の多機能化、大容量化によって、チップ面積の増大、多ピン化が進み、さらにはパッド（電極）数の増大によって、パッドピッチの縮小化とパッド寸法の縮小化、いわゆる狭パッドピッチ化も進んでいる。また、さらなる小型軽量化に対応すべく、パッケージの形態も Q F P（Quad Flat Package）、S O P（Small Outline Package）といったものから、より多ピン化に対応しやすく、かつより高密度実装が可能な C S P（Chip Size Package）や B G A（Ball Grid Array）へ移行しつつある。これらのパッケージは近年、高速化、多機能化を実現するために、フェースダウン型、積層（スタックド）型、フリップチップ型、ウェハーレベル型等、新しい構造のものが開発されている。

フリップチップ実装は従来のワイヤーボンディングに代わる接続技術であり、半導体チップのパッド上にはんだバンプを付着させ、このバンプを利用して配線板上のランドと接続させるものである。はんだバンプを付着させたチップは配線板上で位置合わせを行った後、リフローによってはんだが溶融し、セルフアライメントプロセスを経て電氣的、機械的な接続が形成される。このように実装されたデバイスには各種信頼性を向上させる目的で、はんだバンプで接合されたチップ/配線板の隙間にアンダーフィル材が注入される。このはんだバンプが配列された狭い隙間をボイド等の空隙を発生させずに完全に充填させるために、アンダーフィル材には高い充填性が要求される。

この課題を解決するために、従来はビスフェノール型エポキシ樹脂を主成分とする溶剤又は無溶剤系の液状タイプの封止用エポキシ樹脂成形材料を使用し、毛細管現象を利用してチップ/配線板の隙間に浸透させ、硬化させる方式がとられてきた。



ところが、液状タイプの封止用エポキシ樹脂成形材料は、コストが高いことから、コスト低減の観点から、固形タイプの封止用エポキシ樹脂成形材料を使用した真空方式の新規な成形技術がフリップチップのアンダーフィル用に開発されている。しかし、従来の固形タイプの成形材料では充填性が低く、ボイド等の不良を発生させずに封止

5    することが困難な状況にある。例えば、ファインピッチのはんだバンプ等を備える次世代フリップチップ型半導体装置の製造において、従来の固形タイプの封止用エポキシ樹脂を用いて封止する場合、直径0.1 mm程度のやや大きめのボイドの発生に起因してアンダーフィル部の充填は満足できるものではなかった。また、フリップチップ実装型半導体装置におけるファイン化、すなわち、バンプ高さ、バンプピッチの低

10   減や、また入出力数増大に伴うバンプ数、チップ面積の増大といった動向から、今後はさらに高い充填性が要求される。

そのため、フリップチップ実装用のアンダーフィル材として好適な充填性に優れる封止用エポキシ樹脂成形材料が求められていた。さらに成形不良がなくしかも耐リフロー性及び耐湿性等の信頼性が良好な、ファインピッチのはんだバンプ等を備えるフ

15   リップチップ型半導体装置が求められていた。

ところで、先端分野の半導体装置として、従来インサートとして用いてきたリードフレームの代わりに、有機基板やセラミック基板等に素子を複数個搭載し、エポキシ樹脂成形材料を用い一括成形した後切り離すMAP (Mold Array Package) 成形方式が確立されている。この方法は、部材コストの低減と生産性の向

20   上の面から、成形方式の主流になりつつある。この場合、素子の高速化、多機能化の観点から、素子と配線のコネクターとして用いていたAu線の代わりに素子にはんだボールを取り付け、はんだボールを利用して配線板上のランドと接続させるフリップチップ実装と呼ばれる方法が開発されている。はんだボールを付着させたチップは配線板上で位置合わせを行った後、リフローによってはんだが溶融し、セルフアライメ

ントプロセスを経て電氣的、機械的な接続が形成される。

しかしながら、フリップチップ実装は素子表面及びはんだボール部が外気に触れるため、著しく信頼性が低下してしまう。そのため先述のMAP成形方式と組み合わせて信頼性の向上、半導体の小型化・高速化と生産性の向上が検討されている。

- 5      フリップチップ実装とMAP成形方式を組みあわせる上での問題点として、成形後の基板反り及び、個片切り離し後のパッケージ反りが挙げられる。基板反りは成形後の半導体個片への切り離し工程や、はんだバンプを取り付ける際に著しく支障をきたし、また、パッケージ反りは平坦性に乏しいことから、配線版への実装時に接続不良を起こしてしまう。
- 10      この問題を解決するために、これまで素子表面及びはんだボール部を封止する技術として、アンダーフィル材と呼ばれる液状樹脂を充填する方法が検討されていた。しかし、液状樹脂はエポキシ樹脂成形材料に比べ高コストであることと、樹脂硬化完了後の基板反りが発生しやすい。そのため、生産性向上を目的とした大型基板の封止に対応出来ないため、低コスト化と寸法安定性に優れるエポキシ樹脂成形材料の適用が
- 15      検討され始めている。

- 固形タイプの封止用エポキシ樹脂成形材料を使用した真空方式の新規な成形技術がフリップチップのアンダーフィル用に開発されてきた。しかし、従来の固形タイプの成形材料では充填性の向上の観点から、SMD用エポキシ樹脂成形材料よりも充填剤量を減らす手法がとられているため、エポキシ樹脂成形材料硬化後の収縮により、基
- 20      板反り及びパッケージ反りが発生しやすい。

そのため、フリップチップ実装用のアンダーフィル材として好適な充填性を維持しながら、封止後の基板反り及びパッケージ反りが低減される封止用エポキシ樹脂成形材料及びこれにより封止されたボイド等の成形不良や耐リフロー性、耐湿性等の信頼性が良好なフリップチップ実装型の半導体装置が求められていた。

- 本発明の第1の側面によれば、ファインピッチなバンプを有し、入出力数（バンプ数）の多いフリップチップ実装型半導体装置の封止に適した封止用エポキシ樹脂成形材料が提供される。また、本発明に係る封止用エポキシ樹脂成形材料により封止された、ファインピッチなバンプを有し、入出力数（バンプ数）の多いフリップチップ実装型半導体装置が提供される。

- 本発明の第2の側面によれば、フリップチップ実装型半導体装置の封止後の基板反りによって起こる生産上の不具合及び、パッケージ反りによって起こる配線版への実装不良が低減される封止用エポキシ樹脂成形材料が提供される。また、本発明に係る封止用エポキシ樹脂成形材料により封止された、封止後の基板反りによって起こる生産上の不具合及び、パッケージ反りによって起こる配線版への実装不良が低減されるフリップチップ実装型半導体装置が提供される。

#### 発明の開示

- 15 本発明は以下の記載事項に関する。
1. (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤及び (C) 無機充填剤を含む封止用エポキシ樹脂成形材料であって、  
前述の無機充填剤 (C) は、平均粒径が  $12\ \mu\text{m}$  以下で、且つ比表面積が  $3.0\ \text{m}^2/\text{g}$  以上である封止用エポキシ樹脂成形材料。
  - 20 2. (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤及び (C) 無機充填剤を含む封止用エポキシ樹脂成形材料であって、  
前述の無機充填剤 (C) は、最大粒径が  $63\ \mu\text{m}$  以下で、且つ粒子径  $20\ \mu\text{m}$  以上の無機充填剤を  $5\ \text{wt.}\%$  以上含有する封止用エポキシ樹脂成形材料。
  3. (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤及び (C) 無機充填剤を含む封止用エポキシ

樹脂成形材料であって、

前述の (C) 無機充填剤は、平均粒径が  $15\ \mu\text{m}$  以下、比表面積が  $3.0\sim 6.0\text{ m}^2/\text{g}$  であり、(a 1) ~ (d 1) の構成を 1 以上を備える半導体装置に用いられる封止用エポキシ樹脂成形材料。

- 5 (a 1) フリップチップのバンパ高さが  $150\ \mu\text{m}$  以下である
- (b 1) フリップチップのバンパピッチが  $500\ \mu\text{m}$  以下である
- (c 1) 半導体チップの面積が  $25\text{ mm}^2$  以上である
- (d 1) 封止材の総厚さが  $2\text{ mm}$  以下である

- 4. (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤及び (C) 無機充填剤を含む封止用エポキシ樹脂成形材料であって、
- 10

前述の (C) 無機充填剤の比表面積は  $3.0\sim 6.0\text{ m}^2/\text{g}$  であり、さらに (D) カップリング剤を含む封止用エポキシ樹脂成形材料。

- 5. (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤及び (C) 無機充填剤を含む封止用エポキシ樹脂成形材料であって、

- 15 前述の封止用エポキシ樹脂成形材料は、TMA法に基づくガラス転移温度が  $150^\circ\text{C}$  以上、JIS-K6911に基づく曲げ弾性率が  $19\text{ GPa}$  以下、JIS-K6911に基づく成形収縮率が  $0.2\%$  以下の条件の少なくとも 1 つの条件を満たす封止用エポキシ樹脂成形材料。

## 20 図面の簡単な説明

Fig. 1 は、封止用エポキシ樹脂成形材料 (封止材) を用いて封止したフリップチップ型 BGA (アンダーフィルタイプ) の断面図を示す。

Fig. 2 は、封止用エポキシ樹脂成形材料 (封止材) を用いて封止したフリップチップ型 BGA (オーバーモールドタイプ) の断面図を示す。

Fig. 3は、配線板1上にはんだバンプ2を介して半導体チップ3を配置した際の上面図（一部透視図）を示す。

Fig. 4は、半導体装置（フリップチップBGA）のオーバーモールド一括封止（MAP成形）後の（x）断面図及び（y）上面図を示す。

5

#### 符号の説明

- 1：配線板
- 2：はんだバンプ
- 3：半導体チップ
- 10 4：封止材
- 5：アンダーフィル部
- a：バンプ高さ
- b：バンプピッチ
- c：半導体チップの面積
- 15 d：封止材の総厚さ
- 11：配線板
- 12：はんだバンプ
- 13：半導体チップ
- 14：封止材

20

#### 発明を実施するための好ましい形態

発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の無機充填剤を必須成分とする、特定の半導体装置用の封止用エポキシ樹脂成形材料及びこれにより封止された半導体装置により上記の目的を達成しうることを見出し、本発明を完

成するに至った。

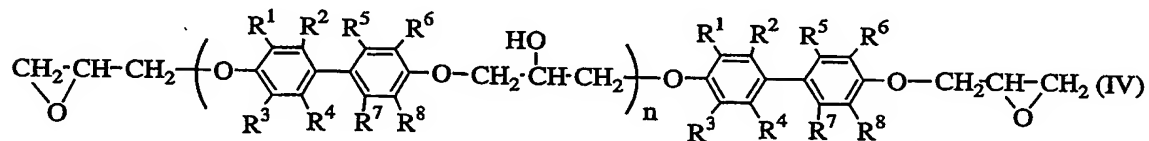
(エポキシ樹脂)

- 本発明において用いられる (A) エポキシ樹脂は、封止用エポキシ樹脂成形材料に  
5 一般に使用されているもので特に制限はないが、たとえば、フェノールノボラック型  
エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン骨  
格を有するエポキシ樹脂をはじめとするフェノール、クレゾール、キシレノール、レ  
ゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール類及び  
／又は $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類  
10 とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、  
サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮  
合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したもの、ビスフェノールA、ビスフ  
ェノールF、ビスフェノールS、アルキル置換又は非置換のビスフェノール等のジグリ  
シジルエーテル、スチルベン型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、フタ  
15 ル酸、ダイマー酸等の多塩基酸とエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジ  
ルエステル型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等のポリア  
ミンとエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、  
ジシクロペンタジエンとフェノール類の共縮合樹脂のエポキシ化物、ナフタレン環を  
有するエポキシ樹脂、フェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂等  
20 のアラルキル型フェノール樹脂のエポキシ化物、トリメチロールプロパン型エポキシ  
樹脂、テルペン変性エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得ら  
れる線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、硫黄原子含有エポキシ樹脂など  
が挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

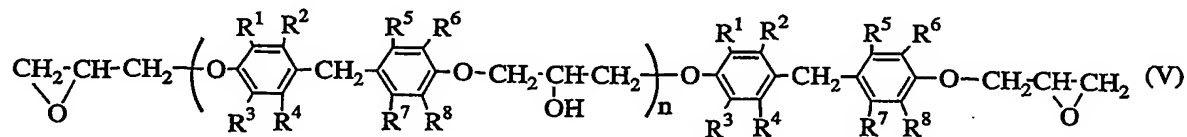
なかでも、充填性及び耐リフロー性の観点からはビスフェニル型エポキシ樹脂、ビス

- フェノールF型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂及び硫黄原子含有エポキシ樹脂が好ましく、硬化性の観点からはノボラック型エポキシ樹脂が好ましく、低吸湿性の観点からはジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂が好ましく、耐熱性及び低反り性の観点からはナフタレン型エポキシ樹脂及びトリフェニルメタン型エポキシ樹脂が好ましく、これらのエポキシ樹脂の少なくとも1種を含有していることが好ましい。

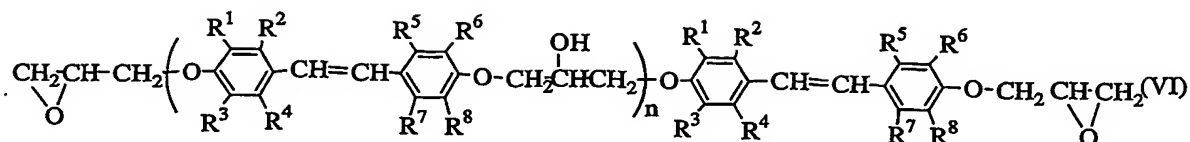
- 5      ビフェニル型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式 (IV) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられ、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式 (V) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられ、スチルベン型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式 (VI) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられ、硫黄原子含有エポキシ樹脂
- 10      としてはたとえば下記一般式 (VII) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。



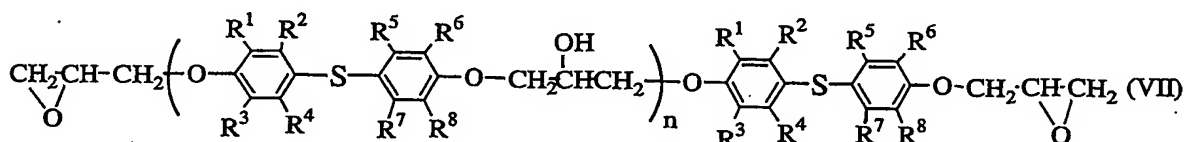
(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$  は水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 $n$ は0～3の整数を示す。)



- 15      (ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$  は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシル基、炭素数6～10のアリール基、及び炭素数6～10のアラルキル基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 $n$ は0～3の整数を示す。)



(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$  は水素原子及び炭素数 1 ～ 5 の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 $n$  は 0 ～ 10 の整数を示す。)



5

(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$  は水素原子、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 10 のアルキル基及び置換又は非置換の炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 $n$  は 0 ～ 3 の整数を示す。)

上記一般式 (IV) で示されるビフェニル型エポキシ樹脂としては、たとえば、4, 4'-ビス (2, 3-エポキシプロポキシ) ビフェニル又は 4, 4'-ビス (2, 3-エポキシプロポキシ) -3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂、エピクロルヒドリンと 4, 4'-ビフェノール又は 4, 4'-(3, 3', 5, 5'-テトラメチル) ビフェノールとを反応させて得られるエポキシ樹脂等が挙げられる。なかでも 4, 4'-ビス (2, 3-エポキシプロポキシ) -3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂が好ましい。

上記一般式 (V) で示されるビスフェノール F 型エポキシ樹脂としては、例えば、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^8$  がメチル基で、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  及び  $\text{R}^7$  が水素原子であり、 $n = 0$  を主成分とする YSLV-80XY (新日鉄化学株式会社製商品名) が市販品として入手可能である。

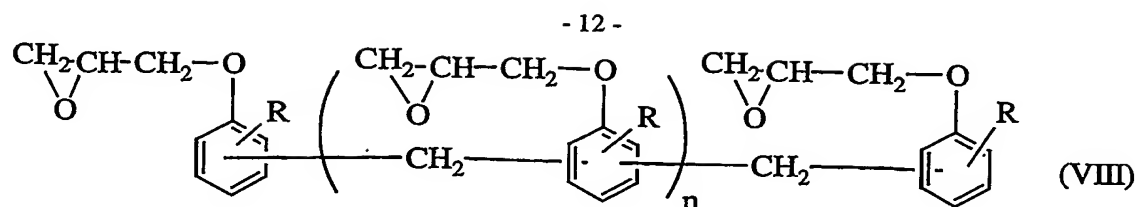


上記一般式 (VI) で示されるスチルベン型エポキシ樹脂は、原料であるスチルベン系フェノール類とエピクロルヒドリンとを塩基性物質存在下で反応させて得ることができる。この原料であるスチルベン系フェノール類としては、たとえば3-*t*-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシ-3', 5, 5'-トリメチルスチルベン、3-*t*-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシ-3', 5', 6-トリメチルスチルベン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルスチルベン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ-*t*-ブチル-5, 5'-ジメチルスチルベン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ-*t*-ブチル-6, 6'-ジメチルスチルベン等が挙げられ、なかでも3-*t*-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシ-3', 5, 5'-トリメチルスチルベン、及び4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルスチルベンが好ましい。これらのスチルベン型フェノール類は単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記一般式 (VII) で示される硫黄原子含有エポキシ樹脂のなかでも、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$  及び $R^7$  が水素原子で、 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び $R^8$  がアルキル基であるエポキシ樹脂が好ましく、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$  及び $R^7$  が水素原子で、 $R^1$  及び $R^8$  が*t*-ブチル基で、 $R^4$  及び $R^5$  がメチル基であるエポキシ樹脂がより好ましい。このような化合物としては、YSLV-120TE (新日鐵化学社製) 等が市販品として入手可能である。

これらのエポキシ樹脂はいずれか1種を単独で用いても2種以上を組合わせて用いてもよいが、その配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して合わせて20重量%以上とすることが好ましく、30重量%以上がより好ましく、50重量%以上とすることがさらに好ましい。

ノボラック型エポキシ樹脂としては、たとえば下記一般式 (VIII) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

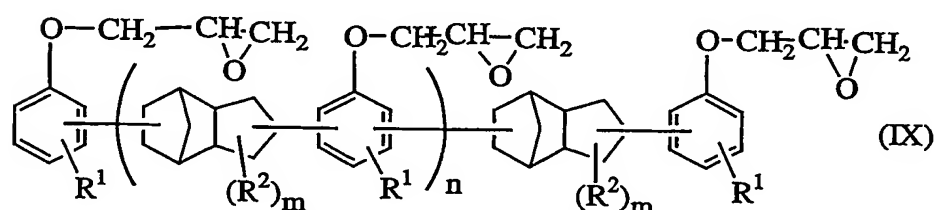


(ここで、Rは水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、nは0～10の整数を示す。)

- 上記一般式 (VIII) で示されるノボラック型エポキシ樹脂は、ノボラック型フェノール樹脂にエピクロルヒドリンを反応させることによって容易に得られる。なかでも、
- 5 一般式 (VIII) 中のRとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基等の炭素数1～10のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。nは0～3の整数が好ましい。上記一般式 (VIII)
- 10 で示されるノボラック型エポキシ樹脂のなかでも、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

ノボラック型エポキシ樹脂を使用する場合、その配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して20重量%以上とすることが好ましく、30重量%以上がより好ましい。

- 15 ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂としては、たとえば下記一般式 (IX) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。



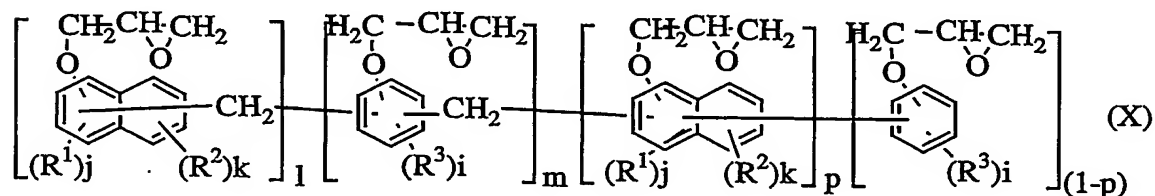
(ここで、 $R^1$  及び  $R^2$  は水素原子及び炭素数 1～10 の置換又は非置換の一価の炭化水素基からそれぞれ独立して選ばれ、 $n$  は 0～10 の整数を示し、 $m$  は 0～6 の整数を示す。)

- 上記式 (IX) 中の  $R^1$  としては、たとえば、水素原子、メチル基、エチル基、プロ  
 5 ピル基、ブチル基、イソプロピル基、 $t$ -ブチル基等のアルキル基、ビニル基、アリ  
 ル基、ブテニル基等のアルケニル基、ハロゲン化アルキル基、アミノ基置換アルキル  
 基、メルカプト基置換アルキル基などの炭素数 1～5 の置換又は非置換の一価の炭化  
 水素基が挙げられ、なかでもメチル基、エチル基等のアルキル基及び水素原子が好ま  
 しく、メチル基及び水素原子がより好ましい。 $R^2$  としては、たとえば、水素原子、  
 10 メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、 $t$ -ブチル基等のア  
 ルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基、ハロゲン化アルキル  
 基、アミノ基置換アルキル基、メルカプト基置換アルキル基などの炭素数 1～5 の置  
 換又は非置換の一価の炭化水素基が挙げられ、なかでも水素原子が好ましい。

- ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を使用する場合、その配合量は、その性能を  
 15 発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して 20 重量%以上とすることが好ましく、3  
 0 重量%以上がより好ましい。

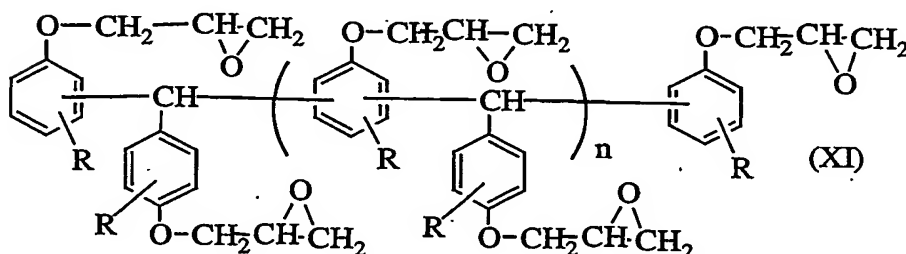
ナフタレン型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式 (X) で示されるエポキシ樹  
 脂等が挙げられ、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式  
 (XI) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

20



(ここで、 $R^1 \sim R^3$  は水素原子及び置換又は非置換の炭素数1～12の一価の炭化水素基から選ばれ、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。 $p$ は1又は0で、 $1$ 、 $m$ はそれぞれ0～11の整数であつて、 $(1+m)$ が1～11の整数でかつ $(1+p)$ が1～12の整数となるよう選ばれる。 $i$ は0～3の整数、 $j$ は0～2の整数、 $k$ は0～4の整数を示す。)

上記一般式 (X) で示されるナフタレン型エポキシ樹脂としては、1 個の構成単位及び m 個の構成単位をランダムに含むランダム共重合体、交互に含む交互共重合体、規則的に含む共重合体、ブロック状に含むブロック共重合体が挙げられ、これらのいずれか 1 種を単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。



(ここで、Rは水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、nは1～10の整数を示す。)

15 これらのエポキシ樹脂はいずれか1種を単独で用いても両者を組合わせて用いてもよいが、その配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して合わせて20重量%以上とすることが好ましく、30重量%以上がより好ましく、50重量%以上とすることがさらに好ましい。

上記のビフェニル型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、硫黄原子含有エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフ

タレン型エポキシ樹脂及びトリフェニルメタン型エポキシ樹脂は、いずれか1種を単独で用いても2種以上を組合わせて用いてもよいが、その配合量はエポキシ樹脂全量に対して合わせて50重量%以上とすることが好ましく、60重量%以上がより好ましく、80重量%以上がさらに好ましい。

- 5      本発明において用いられる (A) エポキシ樹脂の150℃における溶融粘度は、充填性の観点から2ポイズ以下が好ましく、1ポイズ以下がより好ましく、0.5ポイズ以下がさらに好ましい。ここで、溶融粘度とはICIコーンプレート粘度計で測定した粘度を示す。

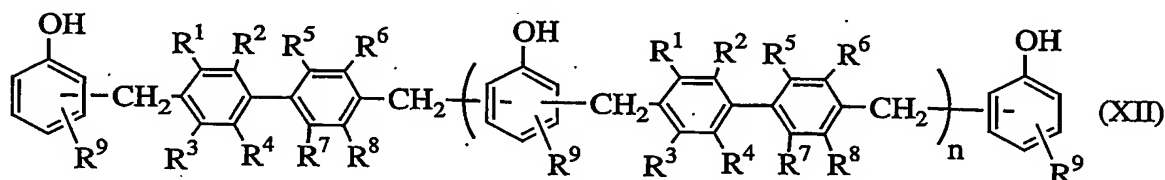
10      (硬化剤)

- 本発明において用いられる (B) 硬化剤は、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はないが、たとえば、フェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェニルフェノール、アミノフェノール等のフェノール類及び／又は $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、ジ  
15      ヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック型フェノール樹脂、フェノール類及び／又はナフトール類とジメトキシパラキシレン又はビス (メトキシメチル) ビフェニルから合成されるフェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂等のアラルキル型フェノ  
20      ール樹脂、フェノール類及び／又はナフトール類とシクロペンタジエンから共重合により合成される、シクロペンタジエン型フェノールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂等のシクロペンタジエン型フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

なかでも、難燃性の観点からはビフェニル型フェノール樹脂が好ましく、耐リフロ

- 一性及び硬化性の観点からはアラルキル型フェノール樹脂が好ましく、低吸湿性の観点からはジシクロペンタジエン型フェノール樹脂が好ましく、耐熱性、低膨張率及び低そり性の観点からはトリフェニルメタン型フェノール樹脂が好ましく、硬化性の観点からはノボラック型フェノール樹脂が好ましく、これらのフェノール樹脂の少なくとも1種を含有していることが好ましい。

ビフェニル型フェノール樹脂としては、たとえば下記一般式(XII)で示されるフェノール樹脂等が挙げられる。



- 上記式(XII)中の $R^1 \sim R^9$ は全てが同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基等の炭素数1～10のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6～10のアリール基、及び、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数6～10のアラルキル基から選ばれ、なかでも水素原子とメチル基が好ましい。 $n$ は0～10の整数を示す。

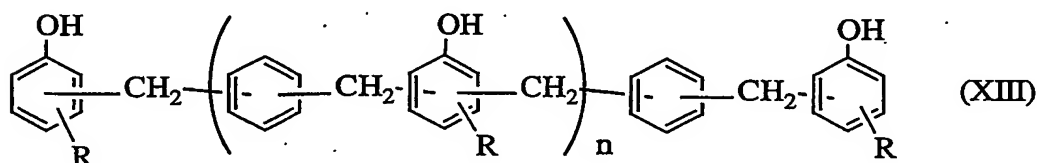
- 上記一般式(XII)で示されるビフェニル型フェノール樹脂としては、たとえば $R^1 \sim R^9$ が全て水素原子である化合物等が挙げられ、なかでも溶融粘度の観点から、 $n$ が1以上の縮合体を50重量%以上含む縮合体の混合物が好ましい。このような化合物としては、MEH-7851（明和化成株式会社製商品名）が市販品として入手可能である。

ビフェニル型フェノール樹脂を使用する場合、その配合量は、その性能を発揮する

ために硬化剤全量に対して30重量%以上とすることが好ましく、50重量%以上がより好ましく、60重量%以上がさらに好ましい。

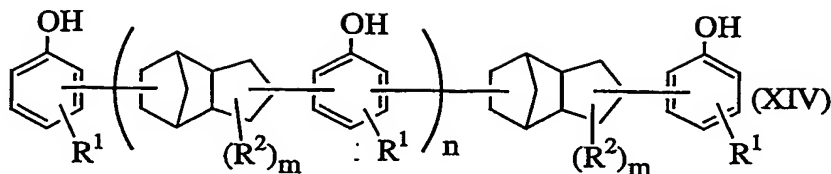
アラルキル型フェノール樹脂としては、たとえばフェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂等が挙げられ、下記一般式(XIII)で示されるフェノール・

- 5 アラルキル樹脂が好ましく、一般式(XIII)中のRが水素原子で、nの平均値が0～8であるフェノール・アラルキル樹脂がより好ましい。具体例としては、p-キシリレン型フェノール・アラルキル樹脂、m-キシリレン型フェノール・アラルキル樹脂等が挙げられる。これらのアラルキル型フェノール樹脂を用いる場合、その配合量は、その性能を発揮するために硬化剤全量に対して30重量%以上とすることが好ましく、
- 10 50重量%以上がより好ましい。



(ここで、Rは水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、nは0～10の整数を示す。)

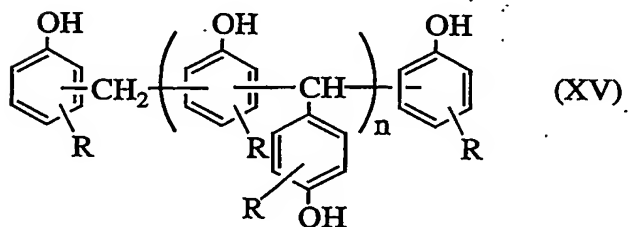
- 15 ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂としては、たとえば下記一般式(XIV)で示されるフェノール樹脂等が挙げられる。



(ここで、 $R^1$  及び  $R^2$  は水素原子及び炭素数 1～10 の置換又は非置換の一価の炭化水素基からそれぞれ独立して選ばれ、 $n$  は 0～10 の整数を示し、 $m$  は 0～6 の整数を示す。)

ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂を用いる場合、その配合量は、その性能を発揮するために硬化剤全量に対して 30 重量%以上とすることが好ましく、50 重量%以上がより好ましい。

トリフェニルメタン型フェノール樹脂としては、たとえば下記一般式 (XV) で示されるフェノール樹脂等が挙げられる。



(ここで、 $R$  は水素原子及び炭素数 1～10 の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、 $n$  は 1～10 の整数を示す。)

トリフェニルメタン型フェノール樹脂を用いる場合、その配合量は、その性能を発揮するために硬化剤全量に対して 30 重量%以上とすることが好ましく、50 重量%以上がより好ましい。



ノボラック型フェノール樹脂としては、たとえばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂等が挙げられ、なかでもフェノールノボラック樹脂が好ましい。ノボラック型フェノール樹脂を用いる場合、その配合量は、その性能を発揮するために硬化剤全量に対して30重量%以上とすることが好ましく、50重量%以上がより好ましい。

上記のビフェニル型フェノール樹脂、アラルキル型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、トリフェニルメタン型フェノール樹脂及びノボラック型フェノール樹脂は、いずれか1種を単独で用いても2種以上を組合わせて用いてもよいが、その配合量は硬化剤全量に対して合わせて60重量%以上とすることが好ましく、80重量%以上がより好ましい。

本発明において用いられる(B)硬化剤の150℃における溶融粘度は、充填性の観点から2ポイズ以下が好ましく、1ポイズ以下がより好ましい。ここで、溶融粘度とはICI粘度を示す。

(A)エポキシ樹脂と(B)硬化剤との当量比、すなわち、エポキシ樹脂中のエポキシ基数に対する硬化剤中の水酸基数の比(硬化剤中の水酸基数/エポキシ樹脂中のエポキシ基数)は、特に制限はないが、それぞれの未反応分を少なく抑えるために0.5~2の範囲に設定されることが好ましく、0.6~1.3がより好ましい。成形性及び耐リフロー性に優れる封止用エポキシ樹脂成形材料を得るためには0.8~1.2の範囲に設定されることがさらに好ましい。

20

#### (無機充填剤)

本発明において用いられる(C)無機充填剤は、吸湿性、線膨張係数低減、熱伝導性向上及び強度向上のために封止用エポキシ樹脂成形材料に配合されるものであり、たとえば、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カ

ルシウム、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミ、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フォステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア等の粉体又はこれらを球形化したビーズ、ガラス繊維などが挙げられる。さらに、難燃効果のある無機充填剤としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、

- 5 硼酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛などが挙げられる。

これらの無機充填剤は単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、充填性、線膨張係数の低減の観点からは溶融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましく、無機充填剤の形状は充填性及び金型摩耗性の点から球形が好ましい。

- 10 本発明において用いられる(C)無機充填剤はその平均粒径が $15\mu\text{m}$ 以下、比表面積が $3.0\sim 6.0\text{m}^2/\text{g}$ であることがファインピッチなバンプを有するフリップチップ実装のアンダーフィル用途の充填性を満足させる観点から好ましい。平均粒径はより好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下である。 $15\mu\text{m}$ を超えた場合はバンプで接合されたチップ/配線板の隙間にエポキシ樹脂成形材料が注入され難くなり、充填性が低下する。
- 15 また比表面積はより好ましくは $3.5\sim 5.5\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $4.0\sim 5.0\text{m}^2/\text{g}$ である。 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 未満及び $6.0\text{m}^2/\text{g}$ を超えた場合はバンプで接合されたチップ/配線板の隙間中にボイドが発生し易くなり、充填性が低下する。

また充填性の観点からは(C)無機充填剤の粗粒子分を篩にてカットしてもよい。

- 20 この時 $53\mu\text{m}$ 以上の(C)成分が0.5重量%以下であることが好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以上の(C)成分が0.5重量%以下であることがより好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以上の(C)成分が0.5重量%以下であることがさらに好ましい。

(C)無機充填剤の配合量は、充填性、信頼性の観点から封止用エポキシ樹脂成形材料に対して60～95重量%が好ましい。70～90重量%がより好ましく、75

～85重量%がさらに好ましい。60重量%未満であると耐リフロー性が低下する傾向にあり、95重量%を超えると充填性が低下する傾向にある。

(カップリング剤)

- 5 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、樹脂成分と充填剤との接着性を高めるために、カップリング剤を配合することが好ましい。カップリング剤としては、本発明の効果を達成できる範囲内で必要に応じてカップリング剤を併用することができる。カップリング剤としては、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はないが、たとえば、1級アミノ基や2級アミノ基又は3級アミノ基を有するシラン化合物、エポキシシラン、メルカプトシラン、アルキルシラン、フェニルシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン等の各種シラン系化合物、チタン系化合物、アルミニウムキレート類、アルミニウム/ジルコニウム系化合物等が挙げられる。これらの1種を単独で用いても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。
- 10

- カップリング剤の全配合量は、封止用エポキシ樹脂成形材料に対して0.037～4.75重量%であることが好ましく、0.088～2.3重量%であることがより好ましい。0.037重量%未満では配線板との接着性が低下する傾向があり、4.75重量%を超えると揮発分が多くなり、ボイド等充填性に関する成形不良が発生しやすくなる傾向があるとともにパッケージの成形性が低下する傾向がある。
- 15

- 20 (2級アミノ基を有するシランカップリング剤)

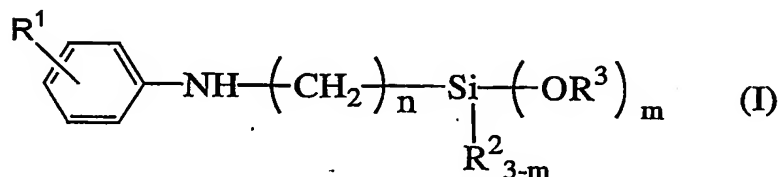
カップリング剤としては、(D2) 2級アミノ基を有するシランカップリング剤が好ましいが、本発明の効果を達成できる範囲内で必要に応じてその他のカップリング剤を併用することができる。

本発明において用いられる(D2) 2級アミノ基を有するシランカップリング剤は分

- 子内に2級アミノ基を有するシラン化合物であれば特に制限はないが、たとえば、 $\gamma$ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノメチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノメチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノメチルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノメチルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノメチルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノメチルエチルジメトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- $\gamma$ -アミノプロピルエチルジエトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- $\gamma$ -アミノプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(N-メチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(N-エチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(N-ブチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(N-ベンジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(N-メチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(N-エチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(N-ブチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(N-ベンジル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(N-メチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(N-エチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(N-ブチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(N-ベンジル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピル

トリメトキシシラン等が挙げられる。

なかでも充填性の観点からは、下記一般式 (I) で示されるアミノシランカップリング剤が好ましい。



5

(ここで、 $\text{R}^1$  は水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基及び炭素数 1～2 のアルコキシ基から選ばれ、 $\text{R}^2$  は炭素数 1～6 のアルキル基及びフェニル基から選ばれ、 $\text{R}^3$  はメチル基又はエチル基を示し、 $n$  は 1～6 の整数を示し、 $m$  は 1～3 の整数を示す。)

- 10 上記一般式 (I) で示されるアミノシランカップリング剤としては、たとえば  $\gamma$ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノメチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノメチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノメチルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノメチルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノメチルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノメチルエチルジメトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- $\gamma$ -アミノプロピルエチルジエトキシシラン、
- 15
- 20

シシラン、N-（p-メトキシフェニル）-γ-アミノプロピルエチルジメトキシシラン等が挙げられる。特に好ましくは、γ-アミノプロピルトリメトキシシランである。

- (D2) 2級アミノ基を有するシランカップリング剤の配合量は、封止用エポキシ樹脂成形材料に対して0.037~4.75重量%であることが好ましく、0.088~2.3重量%であることがさらに好ましい。0.037重量%未満では流動性が低下し、ボイド等充填性に関する成形不良が発生しやすくなる傾向や、配線板との接着性が低下する傾向がある。4.75重量%を超えると揮発分が多くなり、ボイド等充填性に関する成形不良が発生しやすくなる傾向があるとともにパッケージの成形性が低下する傾向がある。

- (D2) 2級アミノ基を有するシランカップリング剤と併用できるその他のカップリング剤としては、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はないが、たとえば、1級アミノ基及び/又は3級アミノ基を有するシラン化合物、エポキシシラン、メルカプトシラン、アルキルシラン、フェニルシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン等の各種シラン系化合物、チタン系化合物、アルミニウムキレート類、アルミニウム/ジルコニウム系化合物等が挙げられる。これらを例示すると、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-（N,N-ジメチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-（N,N-ジエチル）

- アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(N, N-ジブチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(N-メチル) アニリノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(N-エチル) アニリノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(N, N-ジメチル) アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(N, N-ジエチル) アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(N, N-ジブチル) アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(N-メチル) アニリノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(N-エチル) アニリノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(N, N-ジメチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(N, N-ジエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(N, N-ジブチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(N-メチル) アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(N-エチル) アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(トリメトキシシリルプロピル) エチレンジアミン、N-(ジメトキシメチルシリルイソプロピル) エチレンジアミン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソブ

ロピルトリクミルフェニルチタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート等のチタネート系カップリング剤などが挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

- 5 これらその他のカップリング剤を用いる場合、(D 2) 2級アミノ基を有するシランカップリング剤の配合量は、その性能を発揮するためにカップリング剤全量に対して30重量%以上とすることが好ましく、50重量%以上がより好ましい。

- 上記(D 2) 2級アミノ基を有するシランカップリング剤を含むカップリング剤の全配合量は、封止用エポキシ樹脂成形材料に対して0.037~4.75重量%であることが好ましく、0.088~2.3重量%であることがより好ましい。0.037重量%未満では配線板との接着性が低下する傾向があり、4.75重量%を超えると揮発分が多くなり、ボイド等充填性に関する成形不良が発生しやすくなる傾向があるとともにパッケージの成形性が低下する傾向がある。尚、上記カップリング剤の配合量は、(C) 無機充填剤に対して0.05~5重量%であることが好ましく、0.1~2.5重量%がより好ましい。配合量を規定した理由は前述と同様である。
- 10

15

(カップリング剤被覆率)

- 本発明においてカップリング剤を用いる場合、無機充填剤へのカップリング剤の被覆率は0.3~1.0とすることが好ましく、さらに好ましくは0.4~0.9、より好ましくは0.5~0.8の範囲とすることが都合がよい。カップリング剤の被覆率が1.0より大きい場合、成形時に発生する揮発分による気泡が増加して、薄肉部のボイドが発生しやすくなる傾向がある。また、カップリング剤の被覆率が0.3より小さい場合、樹脂と充填材との接着力が低下するため、成型品強度が低下する傾向がある。
- 20

エポキシ樹脂成形材料のカップリング剤被覆率Xは(x x x)式のように定義される。



$$X (\%) = S_c / S_f \quad (\text{xxx})$$

$S_c$  及び  $S_f$  は、それぞれエポキシ樹脂成形材料における全カップリング剤の総最小被覆面積と全充填材の総表面積を表し、(yyy)式、(zzz)式で定義される。

$$S_c = A_1 \times W_1 + A_2 \times W_2 + \dots + A_n \times W_n \quad (n \text{ は使用カップリング剤種数}) \quad (\text{yyy})$$

$$5 \quad S_f = B_1 \times W_1 + B_2 \times W_2 + \dots + B_l \times W_l \quad (l \text{ は使用充填材種数}) \quad (\text{zzz})$$

ここで、 $A$  と  $M$  はそれぞれ各カップリング剤の最小被覆面積およびその使用量、 $B$  と  $W$  はそれぞれ各充填材の比表面積およびその使用量を表す。

(カップリング剤被覆率の制御方法)

- エポキシ樹脂成形材料に使用する各カップリング剤および無機充填剤それぞれの最小被覆面積および比表面積が既知であれば、(xxx)式、(yyy)式および(zzz)式より、目的のカップリング剤被覆率となるカップリング剤および充填材の使用量を算出することが可能である。
- 10

(リン化合物)

- 15 充填性、難燃性の観点からは、本発明において、さらに (E) リン化合物を配合することが好ましい。本発明において用いられる (E) リン化合物としては特に制限はないが、被覆又は無被覆の赤リン、シクロホスファゼン等のリン及び窒素含有化合物、ニトリロトリスメチレンホスホン酸三カルシウム塩、メタン-1-ヒドロキシ-1, 1-ジホスホン酸二カルシウム塩等のホスホン酸塩、トリフェニルフォスフィンオキ
- 20 サイド、2-(ジフェニルフォスフィニル) ハイドロキノン、2, 2-[(2-(ジフェニルフォスフィニル) -1, 4-フェニレン) ビス (オキシメチレン) ]ビス-オキシラン、トリ- $n$ -オクチルフォスフィンオキサイド等のホスフィン化合物、リン原子を有するエステル化合物、シクロホスファゼン等のリン及び窒素含有化合物などが挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。な

かでも、耐湿信頼性の観点からリン酸エステル、ホスフィンオキサイドが好ましい。

赤リンは難燃剤として作用するもので、本発明の効果が得られれば特に制限はないが、熱硬化性樹脂で被覆された赤リン、無機化合物及び有機化合物で被覆された赤リン等の被覆赤リンが好ましい。

- 5 熱硬化性樹脂で被覆された赤リンに用いられる熱硬化性樹脂としては特に制限はないが、たとえば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、シアナート樹脂、尿素ホルマリン樹脂、アニリンホルマリン樹脂、フラン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂等が挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよい。また、これらの樹脂のモノマ
- 10 ー又はオリゴマーを用いて被覆と重合を同時に行い、重合によって製造された熱硬化樹脂が被覆されるものでもよく、熱硬化性樹脂は、被覆後に硬化されていてもよい。なかでも、封止用エポキシ樹脂成形材料に配合されるベース樹脂との相溶性の観点からは、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及びメラミン樹脂が好ましい。

- 無機化合物及び有機化合物で被覆された赤リンに用いられる無機化合物としては特
- 15 に制限はないが、たとえば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化チタン、水酸化ジルコニウム、含水酸化ジルコニウム、水酸化ビスマス、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ニッケル、酸化鉄等が挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよい。なかでも、リン酸イオン補足効果に優れる水酸化ジルコニウム、含水酸化ジルコニウ
- 20 ム、水酸化アルミニウム及び酸化亜鉛が好ましい。

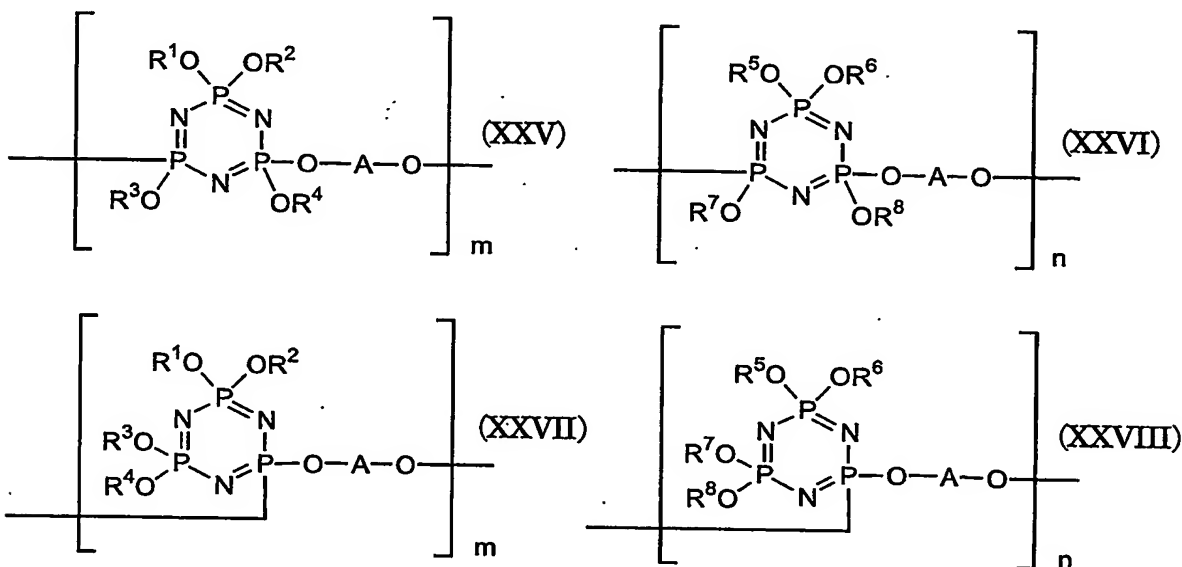
また、無機化合物及び有機化合物で被覆された赤リンに用いられる有機化合物としては特に制限はないが、たとえば、カップリング剤やキレート剤など表面処理に用いられる低分子量の化合物、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の比較的高分子量の化合物などが挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよい。

なかでも、被覆効果の観点から熱硬化性樹脂が好ましく、封止用エポキシ樹脂成形材料に配合されるベース樹脂との相溶性の観点からエポキシ樹脂、フェノール樹脂及びメラミン樹脂がより好ましい。

- 赤リンを無機化合物及び有機化合物で被覆する場合、その被覆処理の順序は特に制限はなく、無機化合物で被覆した後に有機化合物で被覆しても、有機化合物で被覆した後に無機化合物で被覆しても、両者の混合物を用いて両者を同時に被覆してもよい。また、被覆形態は特に制限はなく、物理的に吸着したものでも、化学的に結合したものでも、その他の形態であってもよい。また、無機化合物と有機化合物は、被覆後に別個に存在していても、両者の一部又は全部が結合した状態であってもよい。
- 10 無機化合物及び有機化合物の量は、本発明の効果が得られれば特に制限はないが、無機化合物と有機化合物の重量比（無機化合物／有機化合物）は、 $1/99 \sim 99/1$ が好ましく、 $10/90 \sim 95/5$ がより好ましく、 $30/70 \sim 90/10$ がさらに好ましく、このような重量比となるように無機化合物及び有機化合物又はその原料となるモノマー、オリゴマーの使用量を調整することが好ましい。
- 15 熱硬化性樹脂で被覆された赤リン、無機化合物及び有機化合物で被覆された赤リン等の被覆赤リンの製造方法は特に制限はなく、たとえば、特開昭62-21704号公報、特開昭52-131695号公報等に記載された公知の被覆方法を用いることができる。また、被覆膜の厚さは本発明の効果が得られれば特に制限はなく、被覆は、赤リン表面に均一に被覆されたものでも、不均一であってもよい。
- 20 赤リンの粒径は本発明の効果が得られれば特に制限はないが、平均粒径（粒度分布で累積50重量%となる粒径）は $1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましい。平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 未満では、成形品のリン酸イオン濃度が高くなって耐湿性に劣る傾向があり、 $100 \mu\text{m}$ を超えると、狭いパッドピッチの高集積・高密度化半導体装置の用いた場合、ワイヤの変形、短絡、切断等による不良が生じやすくなる傾

向がある。

- リン及び窒素含有化合物は、難燃剤として作用するもので、本発明の効果が得られれば特に制限はないが、主鎖骨格中に次式 (XXV) 及び／又は次式 (XXVI) を繰り返し単位として含む環状ホスファゼン化合物、あるいはホスファゼン環中の燐原子に対する置換位置が異なる次式 (XXVII) 及び／又は次式 (XXVIII) を繰り返し単位として含む化合物等が挙げられる。



- ここで、式 (XXV) 及び式 (XXVII) 中のmは1～10の整数で、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は置換基を有しても良い炭素数1～12のアルキル基及びアリール基から選ばれ、全て同一でも異なっても良い、Aは炭素数1～4のアルキレン基又はアリレン基を示す。式 (XXVI) 及び式 (XXVIII) 中のnは1～10の整数で、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>は置換基を有しても良い炭素数1～12のアルキル基又はアリール基から選ばれ、全て同一でも異なっても良く、Aは炭素数1～4のアルキレン基又はアリレン基を示す。また、式中m個のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はm個全てが同一でも異なっても良く、n個のR<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>はn個全てが同一でも異なっても良い。上記式 (XXV) ～式 (XXVIII)

- において、 $R^1 \sim R^8$ で示される置換基を有しても良い炭素数1～12のアルキル基又はアリール基としては特に制限はないが、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等のアリール基、
- 5    -トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、メシチル基等のアルキル基置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアリール基置換アルキル基などが挙げられ、さらにこれらに置換する置換基としては、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、水酸基、アミノ基、エポキシ基、ビニル基、ヒドロキシアルキル基、アル
- 10    キルアミノ基等が挙げられる。

これらの中で、エポキシ樹脂成形材料の耐熱性、耐湿性の観点からはアリール基が好ましく、より好ましくはフェニル基もしくはヒドロキシフェニル基である。中でも、 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも1つはヒドロキシフェニル基であることが好ましく、 $R^1 \sim R^8$ 全てがヒドロキシフェニル基でも良いが、 $R^1 \sim R^4$ の1つがヒドロキシフェニル基の場合がより好ましい。

15     $R^1 \sim R^8$ が全てヒドロキシフェニル基の場合はエポキシ樹脂硬化物が脆くなりやすく、 $R^1 \sim R^8$ が全てフェニル基の場合にはエポキシ樹脂の架橋構造に取り込まれないため、エポキシ樹脂硬化物の耐熱性が低下しやすい。

また、上記式 (XXV) ～式 (XXVIII) 中のAで示される炭素数1～4のアルキレン基又はアリレン基としては特に制限はないが、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基等が挙げられ、エポキシ樹脂成形材料の耐熱性、耐

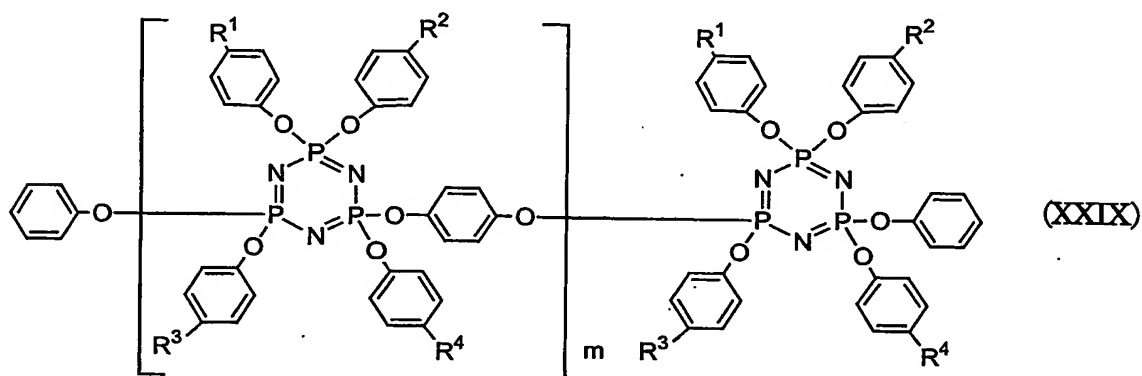
20    湿性の観点からはアリレン基が好ましく、中でもフェニレン基がより好ましい。

環状ホスファゼン化合物は、上記式 (XXV) ～式 (XXVIII) のいずれかの重合物、上記式 (XXV) と上記式 (XXVI) との共重合物、又は上記式 (XXVII) と上記式 (XXVIII)

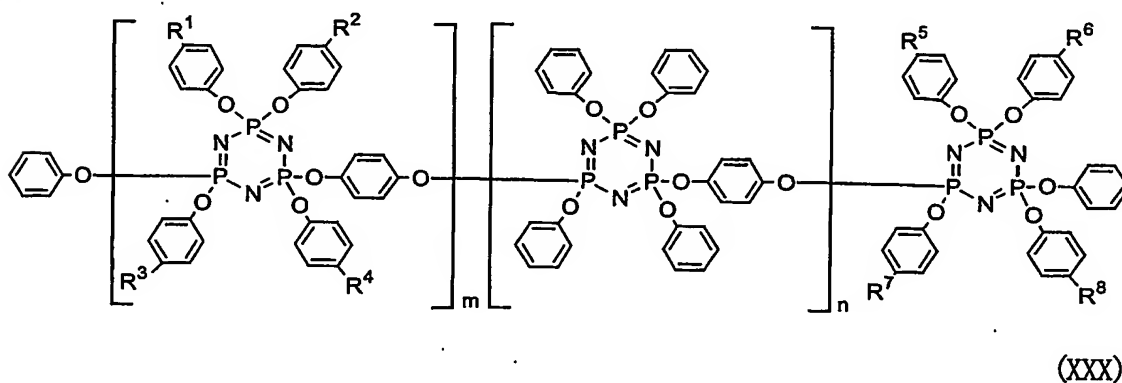
との共重合物であるが、共重合物の場合、ランダム共重合物でも、ブロック共重合物でも、交互共重合物のいずれでも良い。その共重合モル比 $m/n$ は特に限定するものではないが、エポキシ樹脂硬化物の耐熱性や強度向上の観点から $1/0 \sim 1/4$ が好ましく、 $1/0 \sim 1/1.5$ がより好ましい。また、重合度 $m+n$ は $1 \sim 20$ であり、

- 5 好ましくは $2 \sim 8$ 、より好ましくは $3 \sim 6$ である。

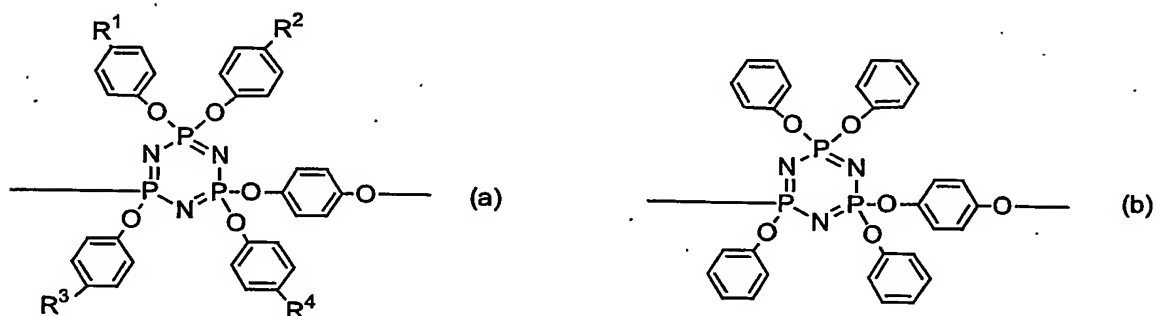
環状ホスファゼン化合物として好ましいものを例示すると、次式 (XXIX) の重合物、次式 (XXX) の共重合物等が挙げられる。



- 10 (ここで、式 (XXIX) 中の $m$ は、 $0 \sim 9$ の整数で、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素又は水酸基を示す。)

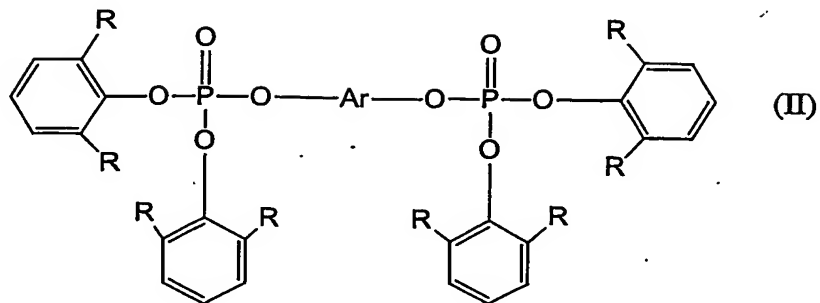


ここで、上記式 (XXX) 中の  $m$ 、 $n$  は、0～9の整数で、 $R^1 \sim R^4$  はそれぞれ独立に水素または水酸基から選ばれ、 $R^5 \sim R^8$  はそれぞれ独立に水素または水酸基から選ばれる。また、上記式 (XXX) で示される環状ホスファゼン化合物は、次に示す  $m$  個の繰り返し単位 (a) と  $n$  個の繰り返し単位 (b) を交互に含むもの、ブロック状に含むもの、ランダムに含むもののいずれであってもかまわないが、ランダムに含むものが好ましい。



中でも、上記式 (XXIX) で  $R^1 \sim R^4$  のうちの1つが水酸基で  $m$  が3～6の重合体を主成分とするものや、上記式 (XXX) で  $R^1 \sim R^4$  のうち1つが水酸基で、 $R^5 \sim R^8$  が全て水素又は1つが水酸基であり、 $m/n$  が  $1/2 \sim 1/3$  で、 $m+n$  が3～6の共重合体を主成分とするものが好ましい。また、市販のホスファゼン化合物としては、S P E-100 (大塚化学製商品名) が入手可能である。

リン酸エステルはリン酸とアルコール化合物又はフェノール化合物のエステル化合物であれば特に制限はないが、例えばトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、トリス (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェート及び芳香族縮合リン酸エステル等が挙げられる。なかでも耐加水分解性の観点からは、下記一般式 (II) で示される芳香族縮合リン酸エステルが好ましい。

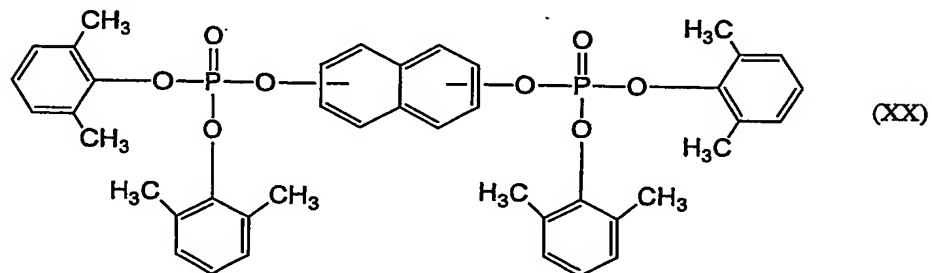
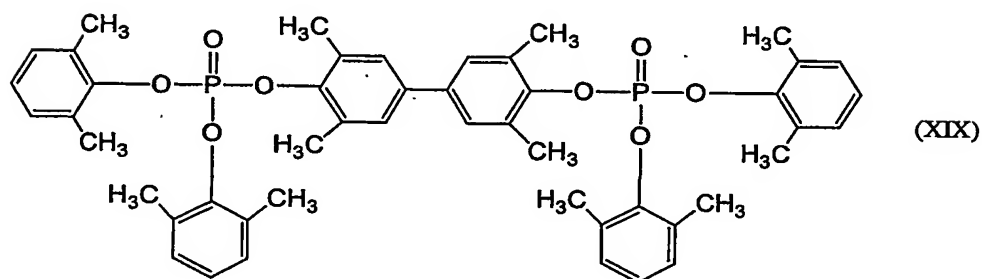
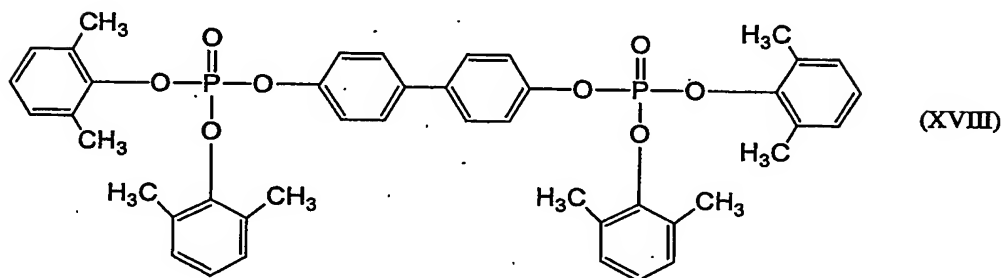
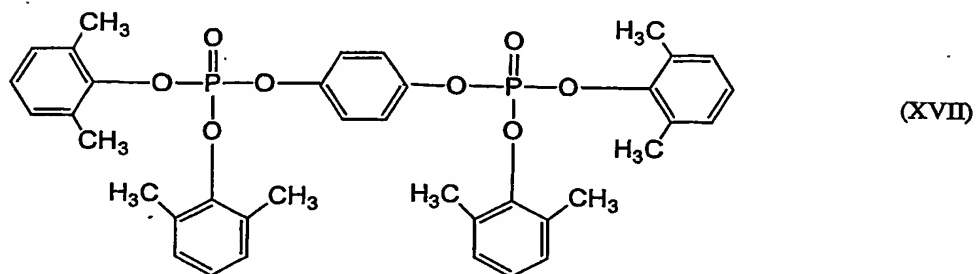
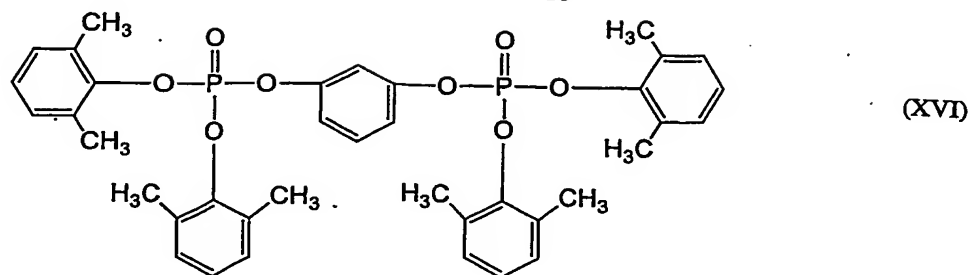


(ここで、式中の8個のRは炭素数1～4のアルキル基を示し、全て同一でも異なってもよい。Arは芳香族環を示す。)

- 5 上記式 (II) のリン酸エステルを例示すると、下記構造式 (XVI) ～ (XX) で示されるリン酸エステル等が挙げられる。



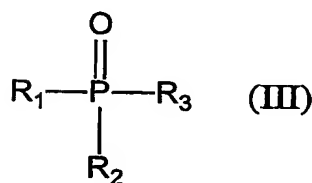
- 35 -



これらのリン酸エステルの添加量は、充填剤を除く他の全配合成分に対して、燐原子の

量で0.2～3.0重量%の範囲内であることが好ましい。0.2重量%より少ない場合は充填性が低下し、ボイド等の成形不良が発生しやすくなる。また難燃効果が低くなる傾向がある。3.0重量%を超えた場合は成形性、耐湿性の低下や、成形時にこれらのリン酸エステルがしみ出し、外観を阻害する場合がある。

- 5      ホスフィンオキサイドとしては下記一般式 (III) で示される化合物が好ましい。



- (ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基及び水素原子を示し、すべて同一でも異なってもよい。ただし  
10      すべてが水素原子である場合を除く。)

上記一般式 (I) で示されるリン化合物の中でも、耐加水分解性の観点からは $\text{R}^1$ ～ $\text{R}^3$ が置換又は非置換のアリール基であることが好ましく、特に好ましくはフェニル基である。

- ホスフィンオキサイドの配合量は封止用エポキシ樹脂成形材料に対してリン原子  
15      の量が0.01～0.2重量%であることが好ましい。好ましくは0.02～0.1重量%であり、さらに好ましくは0.03～0.08重量%である。0.01重量%未満であると難燃性が低下し、0.2重量%を超えると成形性、耐湿性が低下する。

(硬化促進剤)

- 20      硬化性の観点からは、本発明において、さらに (F) 硬化促進剤を配合することが

- 好ましい。本発明において用いられる (F) 硬化促進剤としては封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているものであれば特に制限はないが、たとえば、1, 8-ジアザービスクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7、1, 5-ジアザービスクロ (4, 3, 0) ノネン、5, 6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザービスクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7等のシクロアミジン化合物及びこれらの化合物に無水マレイン酸、1, 4-ベンゾキノン、2, 5-トルキノン、1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジメチルベンゾキノン、2, 6-ジメチルベンゾキノン、2, 3-ジメトキシ-5-メチル-1, 4-ベンゾキノン、2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノン、フェニル-1, 4-ベンゾキノン等のキノン化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂などの $\pi$ 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有する化合物、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール等の3級アミン類及びこれらの誘導体、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類及びこれらの誘導体、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス (4-メチルフェニル) ホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィン等の有機ホスフィン類及びこれらのホスフィン類に無水マレイン酸、上記キノン化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂等の $\pi$ 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有するリン化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラフェニルボレート、N-メチルモルホリントテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩及びこれらの誘導体などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも充填性及び耐リフロー性の観点からは有機ホスフィンとキノン化合物との付加物が好ましい。

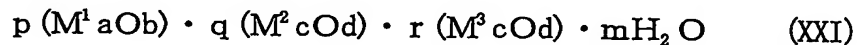
- 硬化促進剤の配合量は、硬化促進効果が達成される量であれば特に制限されるものではないが、封止用エポキシ樹脂成形材料に対して0.005～2重量%が好ましく、より好ましくは0.01～0.5重量%である。0.005重量%未満では短時間で硬化性に劣る傾向があり、2重量%を超えると硬化速度が速すぎて良好な成形品を得ることが困難になる傾向がある。

(難燃剤)

- 本発明には難燃性の観点から、さらに各種難燃剤を添加してもよい。難燃剤は封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はないが、たとえば、
- 10 テトラプロモビスフェノールAのジグリシジルエーテル化物やブロム化フェノールノボラックエポキシ樹脂等のブロム化エポキシ樹脂。酸化アンチモン、赤リン及び前述のリン酸エステル等の燐化合物、メラミン、メラミンシアヌレート、メラミン変性フェノール樹脂及びグアナミン変性フェノール樹脂等の含窒素化合物、シクロホスファゼン等の燐／窒素含有化合物、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化モリブデン、フェロセン、上
- 15 記水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム及び複合金属水酸化物等の金属化合物などが挙げられる。

近年の環境問題や高温放置特性の観点からは非ハロゲン、非アンチモン系の難燃剤が好ましい。なかでも充填性の観点からはリン酸エステルが好ましく、安全性、耐湿性の観点からは複合金属水酸化物が好ましい。

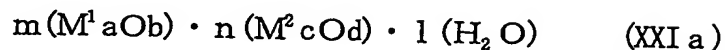
- 20 複合金属水酸化物は下記組成式 (XXI) で示される化合物が好ましい。



(ここで、 $M^1$ 、 $M^2$  及び  $M^3$  は互いに異なる金属元素を示し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $p$ 、 $q$  及び  $m$  は正の数、 $r$  は0又は正の数を示す。)

なかでも、上記組成式 (XXI) 中の  $r$  が0である化合物、すなわち、下記組成式 (XXI)

a) で示される化合物がさらに好ましい。



(ここで、 $M^1$  及び  $M^2$  は互いに異なる金属元素を示し、a、b、c、d、m、n 及び l は正の数を示す。)

- 5 上記組成式 (XXI) 及び (XXI a) 中の  $M^1$  及び  $M^2$  は互いに異なる金属元素であれば特に制限はないが、難燃性の観点からは、 $M^1$  と  $M^2$  が同一とならないように  $M^1$  が第 3 周期の金属元素、IIA 族のアルカリ土類金属元素、IVB 族、IIB 族、VIII 族、IB 族、IIIA 族及び IVA 族に属する金属元素から選ばれ、 $M^2$  が IIIB ~ IIB 族の遷移金属元素から選ばれることが好ましく、 $M^1$  がマグネシウム、カルシウム、アルミニウム、スズ、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛から選ばれ、 $M^2$  が鉄、コ
- 10 バルト、ニッケル、銅及び亜鉛から選ばれることがより好ましい。流動性の観点からは、 $M^1$  がマグネシウム、 $M^2$  が亜鉛又はニッケルであることが好ましく、 $M^1$  がマグネシウムで  $M^2$  が亜鉛であることがより好ましい。

- 上記組成式 (XXI) 中の p、q、r のモル比は本発明の効果が得られれば特に制限はないが、
- 15  $r = 0$  で、p 及び q のモル比  $p/q$  が  $99/1 \sim 50/50$  であることが好ましい。すなわち、上記組成式 (XXI a) 中の m 及び n のモル比  $m/n$  が  $99/1 \sim 50/50$  であることが好ましい。

- なお、金属元素の分類は、典型元素を A 亜族、遷移元素を B 亜族とする長周期型の周期率表 (出典：共立出版株式会社発行「化学大辞典 4」1987 年 2 月 15 日縮刷
- 20 版第 30 刷) に基づいて行った。

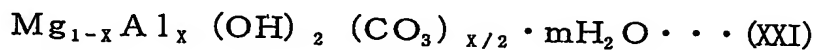
複合金属水酸化物の形状は特に制限はないが、流動性、充填性の観点からは、平板状より、適度の厚みを有する多面体形状が好ましい。複合金属水酸化物は、金属水酸化物と比較して多面体状の結晶が得られやすい。

複合金属水酸化物の配合量は特に制限はないが、封止用エポキシ樹脂成形材料に対

して0.5～20重量%が好ましく、0.7～15重量%がより好ましく、1.4～12重量%がさらに好ましい。0.5重量%未満では難燃性が不十分となる傾向があり、20重量%を超えると充填性及び耐リフロー性が低下する傾向がある。

5 (その他の成分)

また、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、IC等の半導体素子の耐湿性及び高温放置特性を向上させる観点から陰イオン交換体を添加することもできる。陰イオン交換体としては特に制限はなく、従来公知のものを用いることができるが、たとえば、ハイドロタルサイト類や、マグネシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ビスマス等から選ばれる元素の含水酸化物等が挙げられ、これらを単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。なかでも、下記組成式 (XXI) で示されるハイドロタルサイトが好ましい。



( $0 < x \leq 0.5$ 、 $m$ は正の数)

15 さらに、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、その他の添加剤として、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、エステル系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、ポリエチレン、酸化ポリエチレン等の離型剤、カーボンブラック等の着色剤、シリコーンオイルやシリコーンゴム粉末等の応力緩和剤などを必要に応じて配合することができる。

20

(加熱減量率)

エポキシ樹脂成形材料の加熱減量率は0.25重量%以下が必須であるが、好ましくは0.22重量%以下、より好ましくは0.20重量%以下である。加熱減量率が0.25重量%を超えると、成形時に発生する揮発分による気泡が増加して、薄肉部のボイ

ドが発生しやすくなる。

(加熱減量率の定義)

- 重量Aの耐熱性容器に樹脂組成物を加えた重量 $W_0$ を測定する。これを200℃雰囲気  
5 気下にて1時間放置した後、容器と樹脂組成物の合計重量Wを測定する。このとき加熱減量率Yは次式により求まる。

$$Y = 100 \times (W_0 - W) / (W_0 - A)$$

(加熱減量率の制御方法)

- 10 加熱減量率測定時に発生する揮発成分は、主に水分とアルコール類である。従って、成形前エポキシ樹脂成形材料の含水率低減、カップリング剤の最小必要量への最適化、揮発成分を生成し難いカップリング剤の使用等が有効である。

(エポキシ樹脂成形材料の硬化後の物性)

- 15 TMA法に基づくガラス転移温度が150℃以上、JIS-K6911に基づく曲げ弾性率が19GPa以下、JIS-K6911に基づく成形収縮率が0.2%以下の条件の少なくとも1つの条件を満たす封止用エポキシ樹脂成形材料を用いることが好ましい。上記条件を2つ以上満たすことがより好ましく、3つを全て満たすことがさらに好ましい。ガラス転移温度は、反りの観点から160℃以上が好ましく、17  
20 0℃以上がより好ましい。150℃未満であると反りが増大する傾向にある。曲げ弾性率は、反りの観点から18.5GPa以下が好ましく、18GPa以下がより好ましい。19GPaを超える場合は、反りが増大する傾向にある。また成形収縮率は、反りの観点から0.18%以下が好ましく、0.15%以下がより好ましい。0.2%を超える場合は反りが増大する傾向にある。

## (調製・使用方法)

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料は、各種原材料を均一に分散混合できるのであれば、いかなる手法を用いても調製できるが、一般的な手法として、所定の配合量の原材料をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、押出機、らいかい機、プラネタリミキサ等によって混合又は溶融混練した後、冷却し、必要に応じて脱泡、粉碎する方法等を挙げることができる。また、必要に応じて成形条件に合うような寸法及び重量でタブレット化してもよい。

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料を封止材として用いて、半導体装置を封止する方法としては、低圧トランスファ成形法が最も一般的であるが、インジェクション成形法、圧縮成形法等も挙げられる。ディスペンス方式、注型方式、印刷方式等を用いてもよい。充填性の観点からは減圧状態にて成形できる成形法が好ましい。

本発明に係る封止用エポキシ樹脂成形材料について実施形態をいくつか挙げてさらに説明する。

## (第1の実施形態)

本発明に係る封止用エポキシ樹脂成形材料の第1の実施形態としては、(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、(C) 平均粒径が $12\mu\text{m}$ 以下、比表面積が $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上である無機充填剤を含有する封止用エポキシ樹脂成形材料が挙げられる。この場合、無機充填剤(C)は、粒子径 $12\mu\text{m}$ 以下が $50\text{wt.}\%$ 以上、粒子径 $24\mu\text{m}$ 以下が $70\text{wt.}\%$ 以上、粒子径 $32\mu\text{m}$ 以下が $80\text{wt.}\%$ 以上、粒子径 $48\mu\text{m}$ 以下が $90\text{wt.}\%$ 以上の条件のうち少なくとも1つの条件を満たすことが好ましい。また、(C) 無機充填剤は、その平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。(C) 無機充填剤は、その比表面積が $3.5\sim 5.5\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。



(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤及び (C) 無機充填剤の選定は以下の観点から行われることが好ましい。

- (A) エポキシ樹脂の選定においては150℃における溶融粘度が2ポイズ以下であるものを選択することが好ましく、1ポイズ以下であるものを選択することがより好ましい。(C) 無機充填剤の配合割合が高い場合にこの選択は特に有効である。中でも
- 5    ビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂及び硫黄原子含有エポキシ樹脂から選択される少なくとも1つ以上を使用することが充填性、信頼性の観点から好ましい。またフリップチップ実装型パッケージにおける反りを低減する観点からはナフタレン型エポキシ樹脂及びトリフェニルメタン型エポキシ樹脂から選択される少なくとも1つ以上を使用することが好ましい。充填性と反りを両立するためにはビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂及び硫黄原子含有エポキシ樹脂から選択される少なくとも1つ以上とナフタレン型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂から選択される少なくとも1つ以上を併用することが好ましい。
- 10    (B) 硬化剤の選定においては150℃における溶融粘度は2ポイズ以下であるものを選択することが好ましく、1ポイズ以下であるものを選択することがより好ましい。(C) 無機充填剤の配合割合が高い場合にこの選択は特に有効である。また成形性の観点から (A) エポキシ樹脂としてノボラック型エポキシ樹脂から選択される少なくとも1つ以上を使用した場合、低吸湿性の観点からジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を選択した場合、耐熱性及び低反り性の観点からナフタレン型エポキシ樹脂及びトリフェニルメタン型エポキシ樹脂から選択される少なくとも1つ以上を使用した場合も上記選択は特に有効である。
- 15    (C) 平均粒径が15  $\mu\text{m}$ 以下、比表面積が3.0～6.0  $\text{m}^2/\text{g}$ である無機充填剤の選定においては、平均粒径は15  $\mu\text{m}$ 以下の範囲で、適用する本発明範囲のフリッ
- 20

ブチップ実装型半導体装置におけるバンプ高さ及びバンプピッチを考慮して注入可能な大きさのものを選択することが好ましいが、必要以上に小さいものを選択することは流動性が低下し、充填性が低下する。これを避けるためには比表面積が $3.0 \sim 6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲を満たすものを選択することが好ましい。平均粒径、比表面積両者を  
5 上記範囲で満たすためには市販の無機充填剤2種以上を組み合わせ調整することが有効である。

さらには必要により (C) 無機充填剤の粗粒子分を篩にてカットしてもよい。 $53 \mu\text{m}$ 以上の (C) 成分が $0.5$ 重量%以下であることが好ましく、 $30 \mu\text{m}$ 以上の (C) 成分が $0.5$ 重量%以下であることがより好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以上の (C) 成分が $0.5$ 重量%以下であることがさらに好ましい。  
10

(C) 平均粒径が $12 \mu\text{m}$ 以下、比表面積が $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である無機充填剤の選定においては、平均粒径は $12 \mu\text{m}$ 以下の範囲で、適用するフリップチップ実装型半導体装置におけるバンプ高さ及びバンプピッチを考慮して注入可能な大きさのものを  
15 選択することが好ましいが、必要以上に小さいものを選択することは流動性低下を起こすため避けるべきである。また比表面積は $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の範囲内で、注入可能な平均粒径のものの中でできるだけ小さいものを選択することが有効である。平均粒径、比表面積両者を上記範囲で満たすためには市販の無機充填剤2種以上を組み合わせることが有効である。さらに必要により (C) 無機充填剤の粗粒子分を篩にてカットしてもよい。 $53 \mu\text{m}$ 以上の (C) 成分が $0.5$ 重量%以下であることが好ましく、 $30 \mu\text{m}$   
20  $\text{m}$ 以上の (C) 成分が $0.5$ 重量%以下であることがより好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以上の (C) 成分が $0.5$ 重量%以下であることがさらに好ましい。

所望により前述の成分に加えて、(D2) 2級アミノ基を有するシランカップリング剤、(E) リン化合物及び (F) 硬化促進剤のいずれかを加えてもよい。各成分の組み合わせ及び配合量を調整することによって、フリップチップ実装型のアンダーフィル

用封止用エポキシ樹脂成形材料を得ることができる。各成分の組み合わせ及び配合量を調整することによって、フリップチップ実装型のアンダーフィル用封止用エポキシ樹脂成形材料を得ることができる。

5 (第2の実施形態)

本発明に係る封止用エポキシ樹脂成形材料の第2の実施形態として、(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤及び (C) 最大粒径が  $63\mu\text{m}$  以下で、且つ粒子径  $20\mu\text{m}$  以上が 5 wt. % 以上の無機充填剤を含有する封止用エポキシ樹脂成形材料が挙げられる。この場合、(C) 無機充填剤の平均粒径は、 $10\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。また、  
10 (C) 無機充填剤の比表面積が  $3.5\sim 5.5\text{m}^2/\text{g}$  であることが好ましい。(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤及び (C) 無機充填剤の選定は前述の第1の実施形態と同様の観点から行われる。

所望により前述の成分に加えて、(D2) 2級アミノ基を有するシランカップリング剤、(E) リン化合物及び (F) 硬化促進剤のいずれかを加えてもよい。各成分の組  
15 合わせ及び配合量を調整することによって、フリップチップ実装型のアンダーフィル用封止用エポキシ樹脂成形材料を得ることができる。

ファインピッチのはんだバンプ等を備える次世代フリップチップ型半導体装置の製造において、従来の固形タイプの封止用エポキシ樹脂を用いて封止する場合、直径 0.1 mm 程度のやや大きめのボイドの発生に起因してアンダーフィル部の充填は満足で  
20 きるものではなかった。ところが第1、2の実施形態に代表される本発明の封止用エポキシ樹脂を封止材として用いることにより、前述の問題は解消されるに至った。

(第3の実施形態)

本発明に係る封止用エポキシ樹脂成形材料の第3の実施形態としては、必須成分と

して (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、及び (C) 平均粒径が  $15\ \mu\text{m}$  以下、比表面積が  $3.0\sim6.0\ \text{m}^2/\text{g}$  である無機充填剤を含有する封止用エポキシ樹脂成形材料が挙げられる。(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤及び (C) 無機充填剤の選定は前述の第 1 の実施形態と同様の観点から行われる。

- 5 所望により前述の成分に加えて、(D 2) 2級アミノ基を有するシランカップリング剤、(E) リン化合物及び (F) 硬化促進剤のいずれかをさらに加えてもよい。各成分の組み合わせ及び配合量を調整することによって、フリップチップ実装型のアンダーフィル用封止用エポキシ樹脂成形材料を得ることができる。特に、(a 1) ~ (d 1) の構成

- 10 (a 1) フリップチップのバンプ高さが  $150\ \mu\text{m}$  以下である  
(b 1) フリップチップのバンプピッチが  $500\ \mu\text{m}$  以下である  
(c 1) 半導体チップの面積が  $25\ \text{mm}^2$  以上である  
(d 1) 封止材の総厚さが  $2\ \text{mm}$  以下である  
を 1 以上を備える半導体装置に用いられる。

15

(第 4 の実施形態)

- 本発明に係る封止用エポキシ樹脂成形材料の第 4 の実施形態としては、(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、(C) 無機充填剤、(D) カップリング剤を含有する封止用エポキシ樹脂成形材料であって、(C) 無機充填剤の比表面積は  $3.0\sim6.0\ \text{m}^2/\text{g}$  である封止用エポキシ樹脂成形材料が挙げられる。(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤及び (C) 無機充填剤の選定は前述の第 1 の実施形態と同様の観点から行われる。

(D) カップリング剤の充填材被覆率は、 $0.3\sim1.0$  であることが好ましい。また、 $200^\circ\text{C}/1\ \text{hr}$  加熱後の加熱減量率が  $0.25$  重量% 以下であることが好ましい。所望により前述の成分に加えてさらに他の添加剤を加えても良い。各成分の組み

合わせ及び配合量を調整することによってフリップチップ実装型のアンダーフィル用封止用エポキシ樹脂成形材料を得ることができる。

(第5の実施形態)

- 5 本発明に係る封止用エポキシ樹脂成形材料の第5の実施形態としては、
- (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、及び (C) 無機充填剤を少なくとも含有する封止用エポキシ樹脂成形材料であって、前述の封止用エポキシ樹脂成形材料のTMA法に基づくガラス転移温度が $150^{\circ}\text{C}$ 以上、JIS-K6911に基づく曲げ弾性率が $19\text{GPa}$ 以下、JIS-K6911に基づく成形収縮率が $0.2\%$ 以下の条件の少なくとも1つの条件を満たす封止用エポキシ樹脂成形材料が挙げられる。(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤及び (C) 無機充填剤の選定は前述の第1の実施形態と同様の観点から行われる。

この場合、以下の (c1)、(d1)、(g1) の構成

(c1) 半導体チップの面積が $25\text{mm}^2$  以上である

- 15 (d1) 封止材の総厚さが $2\text{mm}$ 以下である

(g1) 一括成形方式の封止材成形面積が $3000\text{mm}^2$  以上である

を1以上備える半導体装置に用いられる。また、以下の (c2)、(d2)、(g2) の構成

(c2) 半導体チップの面積が $50\text{mm}^2$  以上である。

- 20 (d2) 封止材の総厚さが $1.5\text{mm}$ 以下である。

(g2) 一括成形方式の封止材成形面積が $5000\text{mm}^2$  以上である。

を1以上備える半導体装置に用いられる。

第5の実施形態により得られる半導体装置の反りは、 $5.0\text{mm}$ 以下であり、半導体装置の反りが $2.0\text{mm}$ 以下であることが好ましい。

ファインピッチのはんだバンプ等を備える次世代フリップチップ型半導体装置の製造において、従来の固形タイプの封止用エポキシ樹脂を用いて封止する場合、直径0.1mm程度のやや大きめのボイドの発生に起因してアンダーフィル部の充填は満足できるものではなかった。ところが前述の第1から第5の実施形態に代表される本発明の封止用エポキシ樹脂を封止材として用いることにより、前述の問題は解消されるに至った。即ち、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料は、後に半導体装置の欄で説明する所定の構成を備える半導体装置の製造に好適に使用されるものである。

また第5の実施形態によれば、フリップチップ実装用のアンダーフィル材として好適な充填性を維持しながら、封止後の基板反り及びパッケージ反りが低減される。

#### (半導体装置の実施形態1)

本発明の半導体装置の実施形態を、Fig. 1～Fig. 4を参照しながら説明する。尚、本発明の半導体装置はこれらに限られるものではない。

Fig. 1には、アンダーフィルタイプのフリップチップ型BGAの断面図が示されており、Fig. 2には、オーバーモールドタイプのフリップチップ型BGAの断面図が示されている。またFig. 3にはフリップチップ型BGAの配線板1上にはんだバンプ2を介して半導体チップ3を配置した際の上面図（一部透視図）が示されている。

Fig. 1に示されるアンダーフィルタイプのフリップチップ型BGAの半導体装置10は、Fig. 3に示されるように配線板1上にはんだバンプ2を所定のバンプピッチbで配置し；そのはんだバンプ2を介してバンプ高さaで半導体チップ3を配線板1上に接続・固定し；そして配線板1と半導体チップ3間に形成されるアンダーフィル部5を封止用エポキシ樹脂成形材料（封止材）4を用いて封止することにより得

られるものである。Fig. 2に示されるオーバーモールドタイプのフリップチップ型BGAの半導体装置20は、封止工程においてアンダーフィル部5を封止すると共に半導体チップ3全体を覆うように封止することを除いて、前述と同様にして製造される。

- 5      ここで、本発明の半導体装置の実施形態の製造に際しては、半導体装置のバンパ高さa、バンパピッチb、半導体チップの面積c及び封止材の総厚さdを以下のように設定することが好ましい。

- はんだバンパ2の高さaは $150\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $80\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。はんだバンパ2のピッチbすなわちはんだバンパの中心間隔は $500\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $400\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $300\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

はんだバンパ2の数は100個以上であることが好ましく、150個以上であることがより好ましく、200個以上であることがさらに好ましい。

- 15      半導体チップ3の面積cは $25\text{mm}^2$ 以上であることが好ましく、 $50\text{mm}^2$ 以上であることがより好ましく、 $80\text{mm}^2$ 以上であることがさらに好ましい。

封止材4の総厚さdは $2\text{mm}$ 以下であることが好ましく、 $1.5\text{mm}$ 以下であることがより好ましく、 $1.0\text{mm}$ 以下であることがさらに好ましい。

尚、アンダーフィルタイプにあつては総厚さとバンパ高さaは同一の値となる。

20

(半導体装置の実施形態2)

Fig. 4は、配線板1上にはんだバンパ2を用いて半導体チップ3を接続、固定した後、封止用エポキシ樹脂成形材料（封止材）4を用いて封止したフリップチップ型BGAを示し、Fig. 4の(x)は断面図（オーバーモールドタイプ）、(y)は

上面図(一部透視図)を示す。

図4に示される本発明の半導体装置は、半導体チップ3の面積 $c$ は $25\text{ mm}^2$ 以上であることが好ましく、 $50\text{ mm}^2$ 以上であることがより好ましく、 $70\text{ mm}^2$ 以上であることがさらに好ましい。

- 5 封止材4の総厚さ $d$ は $2\text{ mm}$ 以下であることが好ましく、 $1.5\text{ mm}$ 以下であることがより好ましく、 $1.0\text{ mm}$ 以下であることがさらに好ましい。

一括成形方式の封止材成形面積 $g$ が $3000\text{ mm}^2$ 以上であることが好ましく、 $5000\text{ mm}^2$ 以上であることがさらに好ましい。

10 (半導体装置のその他の実施形態)

本発明の半導体装置のその他の実施形態としては、配線済みのテープキャリア、配線板、ガラス等の支持部材や実装基板に、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子、コンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子等の素子を搭載し、封止用エポキシ樹脂成形材料で封止したフリップチップ実装型の半導体装置など

- 15 が挙げられる。

ここで、前述の半導体装置を構成する封止用エポキシ樹脂成形材料としては、本発明の実施形態にかかる封止用エポキシ樹脂成形材料を用いることができる。例えば、

- (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、及び(C) 無機充填剤として以下の(1)及び(2)のうちの少なくともいずれか一方の条件を満たすものを含有し、

(1) 平均粒径が $12\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、且つ比表面積が $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である；

(2) 最大粒径が $63\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、且つ粒子径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上の無機充填剤を $5\text{ wt.}\%$ 以上含有する；

所望により(D2) 2級アミノ基を有するシランカップリング剤、(E) 硬化促進剤



を含有する封止用エポキシ樹脂成形材料が用いられる。

(C) 無機充填剤としては、充填性向上の観点からは(1)の条件を満たす無機充填剤が好ましく、バリ性の向上の観点からは(2)の条件を満たす無機重点剤を用いることが好ましく、両者の観点からは(1)及び(2)の条件を満たす充填剤が好ましい。

5

実装基板としては特に制限するものではなく、たとえば、有機基板、有機フィルム、セラミック基板、ガラス基板等のインターポーザ基板、液晶用ガラス基板、MCM (Multi Chip Module) 用基板、ハイブリットIC用基板等が挙げられる。

本発明の半導体装置の実施形態としては、それぞれ所定の値に規定された(a)フリップチップのバンパ高さ、(b)フリップチップのバンパピッチ、(c)半導体チップの面積、(d)封止材の総厚さ、(e)フリップチップのバンパ数、(f)成型時のエアイベント厚みの構成を1以上備えるものが好ましい。具体的には、以下の(a1)~(f1)の構成を1以上備えるものが好ましい。

10

(a1) フリップチップ実装時のバンパ高さが150 $\mu$ m以下である

15

(b1) フリップチップのバンパピッチが500 $\mu$ m以下である

(c1) 半導体チップの面積が25mm<sup>2</sup>以上である

(d1) 封止材の総厚さが2mm以下である

(e1) フリップチップのバンパ数が100個以上である

(f1) 成型時のエアイベント厚みが40 $\mu$ m以下である

20

以下の(a2)~(f2)の構成を1以上を備える半導体装置がより好ましい。

(a2) フリップチップ実装時のバンパ高さが100 $\mu$ m以下である

(b2) フリップチップのバンパピッチが400 $\mu$ m以下である

(c2) 半導体チップの面積が50mm<sup>2</sup>以上である

(d2) 封止材の総厚さが1.5mm以下である

(e 2) フリップチップのバンプ数が150個以上である

(f 2) 成型時のエアベント厚みが30  $\mu\text{m}$ 以下である

以下の(a 3) ~ (f 3)の構成を1以上を備える半導体装置がさらに好ましい。

(a 3) フリップチップ実装時のバンプ高さが150  $\mu\text{m}$ 以下である

5 (b 3) フリップチップのバンプピッチが300  $\mu\text{m}$ 以下である

(c 3) 半導体チップの面積が80  $\text{mm}^2$  以上である

(d 3) 封止材の総厚さが1.0  $\text{mm}$ 以下である

(e 3) フリップチップのバンプ数が200個以上である

(f 3) 成型時のエアベント厚みが20  $\mu\text{m}$ 以下である

10 好ましい実施形態を挙げて半導体装置について説明したが、なかでも(a) ~ (f)の構成を以下の組み合わせで備える半導体装置が特に好ましい。

充填性の観点からは、構成(a)及び構成(b)の少なくとも一方を備える半導体装置が好ましい。より具体的には構成(a 1)及び(b 1)を備える半導体装置、構成(a 1)及び(d 1)を備える半導体装置、構成(a 1)及び(c 1)を備える半導体装置、構成

15 (b)及び(d)を備える半導体装置、並びに構成(b 1)及び(c 1)を備える半導体装置が好ましい。さらに構成(a 2)及び(b 2)を備える半導体装置、構成(a 2)及び(d 2)を備える半導体装置、構成(a 2)及び(c 2)を備える半導体装置、構成(b 2)及び(d 2)を備える半導体装置、並びに構成(b 2)及び(c 2)を備える半導体装置が好ましい。さらにまた構成(a 3)及び(b 3)を備える半導体装置、構成(a 3)及び(d 3)を備える半導体装置、構成(a 3)及び(c 3)を備える半導体装置、構成(b 3)及び(d 3)を備える半導体装置、並びに構成(b 3)及び(c 3)を備える半導体装置が好ましい。

20 このような半導体装置としては、たとえば、配線板やガラス上に形成した配線に、フリップチップボンディングで接続した半導体チップを、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止したCOB (Chip On Board)、COG (Chip On Glass) 等のベアチ

- チップ実装した半導体装置、配線板やガラス上に形成した配線に、フリップチップボンディングで接続した半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子及び／又はコンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子を、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止したハイブリッドIC、MCM (Multi Chip Module) マザーボード接続用の端子を形成したインターポーザ基板に半導体チップを搭載し、バンプにより半導体チップとインターポーザ基板に形成された配線を接続した後、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で半導体チップ搭載側を封止したBGA (Ball Grid Array)、CSP (Chip Size Package)、MCP (Multi Chip Package) などが挙げられる。また、これらの半導体装置は、実装基板上に素子が2個以上重なった形で搭載されたスタックド (積層) 型パッケージであっても、2個以上の素子を一度に封止用エポキシ樹脂成形材料で封止した一括モールド型パッケージであってもよい。

#### (半導体装置の実施形態2)

- 封止用エポキシ樹脂成形材料としては、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料を用いることが好ましい。即ち (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、及び (C) 無機充填剤を少なくとも含有する封止用エポキシ樹脂成形材料であって、封止用エポキシ樹脂成形材料のTMA法に基づくガラス転移温度が150℃以上、JIS-K6911に基づく曲げ弾性率が19GPa以下、JIS-K6911に基づく成形収縮率が0.2%以下の条件の少なくとも1つの条件を満たす封止用エポキシ樹脂成形材料を用いることが好ましい。上記条件を2つ以上満たすことがより好ましく、3つを全て満たすことがさらに好ましい。ガラス転移温度は、反りの観点から160℃以上が好ましく、170℃以上がより好ましい。150℃未満であると反りが増大する傾向にある。曲げ弾性率は、反りの観点から18.5GPa以下が好ましく、18GPa以下がより好ましい。19GPaを超える場合は、反りが増大する傾向にある。また成形収縮率は、

反りの観点から0.18%以下が好ましく、0.15%以下がより好ましい。0.2%を超える場合は反りが増大する傾向にある。

- 上記封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて封止した半導体装置の反りは5.0mm以下であることが好ましく、2.0mm以下であることがより好ましく、1.5mm以下であることがさらに好ましい。5.0mmを超える場合は一括成形方式の半導体装置の場合、半導体装置個片への切り離し時の作業や配線版実装時の作業を損う傾向にある。

- 実装基板としては特に制限するものではなく、たとえば、有機基板、有機フィルム、セラミック基板、ガラス基板等のインターポーザ基板、液晶用ガラス基板、MCM (Multi Chip Module) 用基板、ハイブリットIC用基板等が挙げられる。

- 本発明の半導体装置としては、それぞれ所定の値に規定された(a) フリップチップのバンパ高さ、(b) フリップチップのバンパピッチ、(c) 半導体チップの面積、(d) 封止材の総厚さ、(e) フリップチップのバンパ数及び(g) 一括成形方式の封止材成形面積の構成を1以上備えるものが好ましい。

具体的には以下の(a1)～(g1)の構成を1以上備えるものが好ましい。

尚、本発明において「封止材の総厚さ」とはアンダーフィルタイプにあつてはバンパ高さをいうものとする。

- (a1) フリップチップのバンパ高さが150 $\mu$ m以下である
- (b1) フリップチップのバンパピッチが500 $\mu$ m以下である
- (c1) 半導体チップの面積が25mm<sup>2</sup>以上である
- (d1) 封止材の総厚さが2mm以下である
- (e1) フリップチップのバンパ数が100以上である
- (g1) 一括成形方式の封止材成形面積が3000mm<sup>2</sup>以上である

以下の (a 2) ~ (g 2) の構成を 1 以上備えるものがより好ましい。

(a 2) フリップチップの bumps 高さが  $100\ \mu\text{m}$  以下である

(b 2) フリップチップの bumps ピッチが  $400\ \mu\text{m}$  以下である

(c 2) 半導体チップの面積が  $50\text{mm}^2$  以上である

5 (d 2) 封止材の総厚さが  $1.5\text{mm}$  以下である

(e 2) フリップチップの bumps 数が 150 以上である

(g 2) 一括成形方式の封止材成形面積が  $5000\text{mm}^2$  以上である。

以下の (a 3) ~ (g 3) の構成を 1 以上備えるものがさらに好ましい。

(a 3) フリップチップの bumps 高さが  $80\ \mu\text{m}$  以下である

10 (b 3) フリップチップの bumps ピッチが  $300\ \mu\text{m}$  以下である

(c 3) 半導体チップの面積が  $80\text{mm}^2$  以上である

(d 3) 封止材の総厚さが  $1.0\text{mm}$  以下である

(e 3) フリップチップの bumps 数が 200 以上である

(g 3) 一括成形方式の封止材成形面積が  $7000\text{mm}^2$  以上である。

15 好ましい実施形態を挙げて半導体装置について説明したが、なかでも (a) ~ (g) の構成を以下の組み合わせで備える半導体装置が特に好ましい。

充填性の観点からは、構成 (a) 及び構成 (b) の少なくとも一方を備える半導体装置が好ましい。より具体的には構成 (a 1) 及び (b 1) を備える半導体装置、構成 (a

1) 及び (d 1) を備える半導体装置、構成 (a 1) 及び (c 1) を備える半導体装置、構成

20 (b) 及び (d) を備える半導体装置、並びに構成 (b 1) 及び (c 1) を備える半導体装置

が好ましい。さらに構成 (a 2) 及び (b 2) を備える半導体装置、構成 (a 2) 及び (d 2)

を備える半導体装置、構成 (a 2) 及び (c 2) を備える半導体装置、構成 (b 2) 及び (d

2) を備える半導体装置、並びに構成 (b 2) 及び (c 2) を備える半導体装置が好ましい。

さらにまた構成 (a 3) 及び (b 3) を備える半導体装置、構成 (a 3) 及び (d 3) を備え

る半導体装置、構成(a 3)及び(c 3)を備える半導体装置、構成(b 3)及び(d 3)を備える半導体装置、並びに構成(b 3)及び(c 3)を備える半導体装置が好ましい。

また反りの観点からは、構成(c)、構成(d)及び構成(g)の少なくとも一つを備える半導体装置が好ましい。より具体的には構成(c 1)及び(g 1)を備える半導体装置、構成(c 1)及び(d 1)を備える半導体装置、構成(d 1)及び(g 1)を備える半導体装置が好ましい。さらに構成(c 2)及び(g 2)を備える半導体装置、構成(c 2)及び(d 2)を備える半導体装置、構成(d 2)及び(g 2)を備える半導体装置が好ましい。さらにまた構成(c 3)及び(g 3)を備える半導体装置、構成(c 3)及び(d 3)を備える半導体装置、構成(d 3)及び(g 3)を備える半導体装置が好ましい。

10

#### 実施例

次に本発明の実施例を示すが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各封止用エポキシ樹脂成形材料及び半導体装置の評価は特記しない限り後に説明する評価方法に基づいて行った。

15

#### 実施例A

(実施例A 1～A 7、比較例A 1～A 6)

表1～表3に示す配合組成で、各素材を予備混合(ドライブレンド)した後、ロール表面温度約80℃の二軸ロールで10分間混練し、次いで冷却粉碎して実施例A 1～A 7及び比較例A 1～A 6の各封止用エポキシ樹脂成形材料A 1～A 13を製造した。なお、表中の組成は重量部で示す。

20

#### (A) エポキシ樹脂

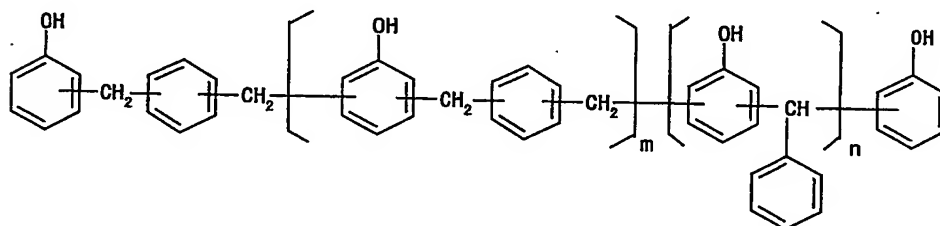
ビフェニル型エポキシ樹脂としてジャパンエポキシレジン社製品名エピコートYH-4000H(エポキシ当量196、融点106℃)、臭素化エポキシ樹脂として住友

化学社製品名ESB-400（エポキシ当量400、臭素含有率49%のエピビス型エポキシ樹脂、2,2'-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジブロモフェニル）プロパンのエピクロルヒドリンによるジグリシジルエーテル化変性物）を使用した。

(B) 硬化剤

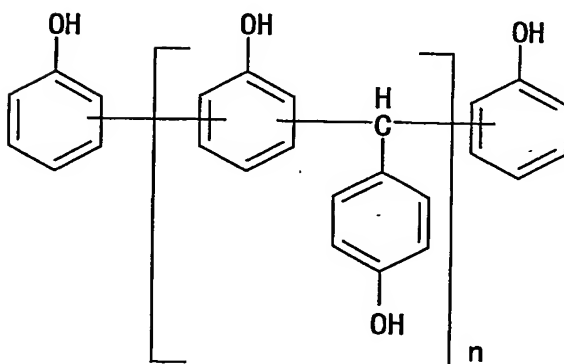
- 5 また、(B) 硬化剤としては、水酸基当量156、軟化点73℃の下記構造式 (XXII) で示されるフェノール・ベンズアルデヒド・キシリレンジメトキサイド重縮合物（住金ケミカル社製品名HE510-05）、水酸基当量100、軟化点83℃の下記構造式 (XXIII) で示されるフェノール・ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂（明和化成社製品名MEH-7500-3S）を使用した。

10



(XXII)

(ここで、nは0～8の正の数を示す。)



(XXIII)

(ここで、nは0～8の正の数を示す。)

15

作製した合計13種類の成形材料を、トランスファ成形機を用い、金型温度180℃、成形圧力6.9MPa、硬化時間90秒の条件でそれぞれ成形し、スパイラルフロー、ゲルタイム試験により評価した。

〔半導体装置A1（フリップチップBGA）の作製〕

- 5 次に、封止用エポキシ樹脂成形材料A1～A13を用いて、実施例A1～A7及び比較例A1～A6の半導体装置を作製した。なお、封止用エポキシ樹脂成形材料による封止は、トランスファ成形機を用いて、金型温度180℃、成形圧力6.9MPa、硬化時間90秒の条件で成形後、180℃で5時間後硬化することにより行った。

- 実施例A1～A7（表）：絶縁ベース基材（ガラス布－エポキシ樹脂積層板、日立化成製、商品名 E-679）上に微細配線パターンを形成し、半導体素子搭載側の金メッキ端子及び反対側の外部接続端子を除いた面に絶縁保護レジスト（太陽インキ製、商品名 PSR4000AUS5）を塗布した外形が縦22mm×横14mm×厚さ0.3mmの半導体素子搭載用基板を120℃、2時間乾燥後、縦9mm×横8mm×厚さ0.4mm（面積72mm<sup>2</sup>）、バンプ径145μm、バンプピッチ200μm、
- 10
- 15 バンプ数160個の半導体素子をIRリフローにて260℃、10秒の条件でリフロー処理を行って実装した。実装後のバンプ高さは100μmであった。次に、封止用エポキシ樹脂成形材料1～7を用いて、半導体素子搭載面を縦22mm×横14mm×厚さ0.7mmの寸法に上記条件で真空トランスファ成形し、実施例1～7のフリップチップBGA装置を作製した。

- 20 比較例A1～A6（表）：封止用エポキシ樹脂成形材料A8～A13を用いたことを除いて、実施例A1～A7と同様にして、比較例A1～A6の半導体装置を作製した。

〔半導体装置A2（フリップチップBGA）の作製〕

次に、封止用エポキシ樹脂成形材料A1～A13を用いて、実施例A1～A7及び比較例A1～A6の半導体装置を作製した。なお、封止用エポキシ樹脂成形材料によ



る封止は、トランスファ成形機を用いて、金型温度180℃、成形圧力6.9MPa、硬化時間90秒の条件で成形後、180℃で5時間後硬化することにより行った。

- 実施例A1～A7（表）：絶縁ベース基材（ガラス布－エポキシ樹脂積層板、日立化成製、商品名 E-679）上に微細配線パターンを形成し、半導体素子搭載側の金メッキ端子及び反対側の外部接続端子を除いた面に絶縁保護レジスト（太陽インキ製、商品名 PSR4000AUS5）を塗布した外形が縦22mm×横14mm×厚さ0.3mmの半導体素子搭載用基板を120℃、2時間乾燥後、縦6mm×横5mm×厚さ0.4mm（面積30mm<sup>2</sup>）、バンプ径300μm、バンプピッチ490μm、バンプ数120個の半導体素子をIRリフローにて260℃、10秒の条件でリフロー処理を行って実装した。実装後のバンプ高さは260μmであった。次に、封止用エポキシ樹脂成形材料1～7を用いて、半導体素子搭載面を縦22mm×横14mm×厚さ1.2mmの寸法に上記条件で真空トランスファ成形し、実施例へのフリップチップBGA装置を作製した。

- 比較例A1～A6（表）：封止用エポキシ樹脂成形材料A8～A13を用いたことを除いて、実施例A1～A7と同様にして、比較例A1～A6の半導体装置を作製した。

〔半導体装置A3（フリップチップBGA）の作製〕

- 次に、封止用エポキシ樹脂成形材料A1～A13を用いて、実施例A1～A7、及び比較例A1～A6の半導体装置を作製した。なお、封止用エポキシ樹脂成形材料による封止は、トランスファ成形機を用いて、金型温度180℃、成形圧力6.9MPa、硬化時間90秒の条件で成形後、180℃で5時間後硬化することにより行った。

実施例A1～A7（表）：絶縁ベース基材（ガラス布－エポキシ樹脂積層板、日立化成製、商品名 E-679）上に微細配線パターンを形成し、半導体素子搭載側の金メッキ端子及び反対側の外部接続端子を除いた面に絶縁保護レジスト（太陽インキ製、商品名 PSR4000AUS5）を塗布した外形が縦22mm×横14mm×厚さ

0. 3mmの半導体素子搭載用基板を120℃、2時間乾燥後、縦5mm×横4mm×厚さ0.4mm(面積20mm<sup>2</sup>)、バンプ径390μm、バンプピッチ700μm、バンプ数40個の半導体素子をIRリフローにて260℃、10秒の条件でリフロー処理を行って実装した。実装後のバンプ高さは350μmであった。次に、封止用エ
- 5 ポキシ樹脂成形材料1～7を用いて、半導体素子搭載面を縦22mm×横14mm×厚さ2.5mmの寸法に上記条件で真空トランスファ成形し、実施例1～7のフリップチップBGA装置を作製した。

比較例A1～A6(表):封止用エポキシ樹脂成形材料8～13を用いたことを除いて、実施例A1～A7と同様にして、比較例A1～A6の半導体装置を作製した。

- 10 作製した実施例A1～A7及び比較例A1～A6の半導体装置を次の試験により評価した。評価結果を表2～表3に示す。

表1.

項目		充填剤 A	充填剤 B	充填剤 C	充填剤 D	充填剤 E	充填剤 F	充填剤 G
粒度分布 (累積重量%)	～1μm	11	11	27	27	10	10	11
	～2μm	20	20	38	42	20	21	25
	～4μm	30	30	45	54	29	31	41
	～6μm	37	36	50	63	34	37	52
	～12μm	50	53	73	86	45	48	82
	～24μm	71	75	87	96	61	68	100
	～32μm	81	83	93	100	72	80	100
	～48μm	95	96	98	100	86	94	100
	～64μm	100	100	100	100	92	97	100
	～96μm	100	100	100	100	98	100	100
平均粒径	μm	12	11	6	3	18	15	6
比表面積	m <sup>2</sup> /g	3.5	3.3	4.0	3.5	3.5	3.8	2.7
最大粒径	μm	63	53	53	30	105	75	30
20μm以上の 充填材量	wt.%	33	30	15	5	43	37	4

表2.

項目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
樹脂No.		1	2	3	4	5	6	7
エポキシ樹脂	YX-4000H	85	85	85	85	85	85	85
	*1	15	15	15	15	15	15	15
硬化剤	構造式 (XXII)	75	75	75	75	—	—	—
	構造式 (XXIII)	—	—	—	—	50	50	50
硬化促進剤	*2	3.5	3.5	3.5	3.5	2.5	2.5	2.5
カップリング剤	*3	5	5	5	5	5	5	5
三酸化アンチモン	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5	5	5	5	5	5
離型剤	カルナウバワックス	2	2	2	2	2	2	2
着色剤	カーボンブラック	3	3	3	3	3	3	3
充填剤	A	1850	—	—	—	—	—	—
	B	—	1850	—	—	1320	—	—
	C	—	—	1850	—	—	1320	—
	D	—	—	—	1400	—	—	1179
	E	—	—	—	—	—	—	—
	F	—	—	—	—	—	—	—
	G	—	—	—	—	—	—	—
スパイラルフロー	cm	105	115	95	100	160	145	130
ゲルタイム	sec	38	43	42	45	50	50	52
バリ	—	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
ボイド発生量	半導体装置1	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	半導体装置2	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	半導体装置3	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20

\*1: 2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパンのエポクロルヒドリンによるエーテル変性物

\*2: トリフェニルホスフィンとベンゾキノン付加物

\*3: γ-グリシドキシプロピルトリメチシラン

表3.

項目		比較例 A1	比較例 A2	比較例 A3	比較例 A4	比較例 A5	比較例 A6
樹脂No.		8	9	10	11	12	13
エポキシ樹脂	YX-4000H	85	85	85	85	85	85
	*1	15	15	15	15	15	15
硬化剤	構造式 (XXII)	75	75	75	—	—	—
	構造式 (XXIII)	—	—	—	50	50	50
硬化促進剤	*2	3.5	3.5	3.5	2.5	2.5	2.5
カップリング剤	*3	5	5	5	5	5	5
三酸化アンチモン	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5	5	5	5	5
離型剤	カルナウハワックス	2	2	2	2	2	2
着色剤	カーボンブラック	3	3	3	3	3	3
充填剤	A	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	—	—
	C	—	—	—	—	—	—
	D	—	—	—	—	—	—
	E	1850	—	—	1320	—	—
	F	—	1850	—	—	1320	—
	G	—	—	1400	—	—	1179
スパイラルフロー	cm	95	100	75	150	160	105
ゲルタイム	sec	37	38	42	49	50	50
バリ	—	良好	良好	NG	良好	良好	NG
ボイド発生量	半導体装置1	20/20	10/20	15/20	20/20	8/20	11/20
	半導体装置2	15/20	0/20	0/20	13/20	0/20	0/20
	半導体装置3	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20

\*1: 2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパンのエポクロロヒトリンによるエーテル変性物

\*2: トリフェニルホスフィンとベンゾキンの付加物

\*3: γ-グリシドキシプロピルトリメチシラン

#### 〔評価方法〕

##### (1) スパイラルフロー (流動性の指標)

EMMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用金型を用いて成形し、流動距

##### 5 離を求めた。

##### (2) ゲルタイム

JSR製キュラストメータを用い、試料3g、温度180℃で、トルク曲線の立ち上がりまでの時間(s)を測定した。

##### (3) ボイド発生量

##### 10 超音波探査映像装置 (日立建機社製HYE-HOCUS型) を用いて、半導体装置

の透視観察を行って、直径0.1mm以上のボイドの発生の有無を観察し、ボイド発生半導体装置数/試験半導体装置数で評価した。

#### (4) バリ

5     ポットより厚さ10 $\mu$ mのスリットを設けた金型を用いて成形し、スリット内を流れたバリの長さをノギスで求めた。なお、スリット内のバリ長さが10 $\mu$ m未満を良好とし、10 $\mu$ m以上をNGとした。

本発明のフリップチップ実装用の封止用エポキシ樹脂成形材料は、アンダーフィル材として要求される高い充填性を有し、ボイド等の成形不良が少ないため、その工業的価値は大である。

10

#### 実施例B

##### [封止用エポキシ樹脂成形材料の作製]

以下に挙げる成分をそれぞれ表4、表5に示す重量部で配合し、混練温度80℃、混練時間10分の条件でロール混練を行い、封止用エポキシ樹脂成形材料B1～B1  
15     9を作製した。

##### (エポキシ樹脂)

エポキシ樹脂として、エポキシ当量196、融点106℃のビフェニル型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名エピコートYX-4000H);エポキシ当量186、融点75℃のビスフェノールF型エポキシ樹脂(新日鉄化学株式会社製商品名YSLV-80XY);エポキシ当量210、融点120℃のスチルベン型エポキシ樹脂(住友化学工業株式会社製商品名ESLV-210);エポキシ当量245、融点110℃の硫黄原子含有エポキシ樹脂(新日鉄化学株式会社製商品名YSLV-120TE);エポキシ当量170、軟化点60℃、150℃の溶融粘度2.4 p  
20     o i s eのトリフェノールメタン型エポキシ樹脂1(ジャパンエポキシレジン株式会

社製商品名エピコートE1032H);エポキシ当量170、軟化点70℃、150℃  
の溶融粘度3.1poiseのトリフェノールメタン型エポキシ樹脂2(ジャパンエポ  
キシレジン株式会社製商品名エピコートE1032H)及びエポキシ当量195、軟  
化点65℃のオークレゾールノボラック型エポキシ樹脂(住友化学工業株式会社製商  
品名ESC N-190)を用いた。

(硬化剤)

硬化剤として、軟化点70℃、水酸基当量175のフェノール・アラキル樹脂(三  
井化学株式会社製商品名ミレックスXL-225);軟化点80℃、水酸基当量199  
のビスフェニル型フェノール樹脂(明和化成株式会社製商品名MEH-7851);軟化  
点83℃、水酸基当量103、150℃の溶融粘度1.3poiseのトリフェノール  
メタン型フェノール樹脂1(明和化成製商品名MEH-7500-3S);軟化点10  
1℃、水酸基当量101、150℃の溶融粘度3.0poiseのトリフェノールメタ  
ン型フェノール樹脂2(明和化成製商品名MEH-7500-SS);軟化点80℃、  
水酸基当量106のフェノールノボラック樹脂(明和化成株式会社製商品名H-1)  
を用いた。

(硬化促進剤)

硬化促進剤として、トリフェニルホスフィンとp-ベンゾキノンの付加物(硬化促進  
剤)、カップリング剤として2級アミノ基を含有するシランカップリング剤( $\gamma$ -アニ  
リノプロピルトリメトキシシラン(アニリノシラン))、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルト  
リメトキシシラン(エポキシシラン)を用いた。

(難燃剤)

難燃剤として、芳香族縮合リン酸エステル(大八化学製商品名PX-200)、トリ  
フェニルホスフィンオキサイド、タテホ化学製複合金属水酸化物エコーマグZ-10、  
三酸化アンチモン及びエポキシ当量375、軟化点80℃、臭素含量48重量%のビ

スフェノールA型ブロム化エポキシ樹脂（住友化学工業株式会社製商品名ESB-400T）を用いた。

（無機充填剤）

- 無機充填剤として、平均粒径 $6.7\mu\text{m}$ 、比表面積 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ の球状溶融シリカ1、
- 5 平均粒径 $8.8\mu\text{m}$ 、比表面積 $4.6\text{m}^2/\text{g}$ の球状溶融シリカ2、平均粒径 $12.5\mu\text{m}$ 、比表面積 $3.2\text{m}^2/\text{g}$ の球状溶融シリカ3、平均粒径 $6.0\mu\text{m}$ 、比表面積 $2.7\text{m}^2/\text{g}$ の球状溶融シリカ4、平均粒径 $17\mu\text{m}$ 、比表面積 $3.8\text{m}^2/\text{g}$ の球状溶融シリカ5及び平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ 、比表面積 $6.3\text{m}^2/\text{g}$ の球状溶融シリカ6を用いた。

（その他の添加剤）

- 10 その他の添加剤としてカルナバワックス（クラリアント社製）及びカーボンブラック（三菱化学株式会社製商品名MA-100）を用いた。

表 4 封止用エポキシ樹脂成形材料の配合組成 1

[illegible]



表5 封止用エポキシ樹脂成形材料の配合組成2

配合成分	実施例用封止用エポキシ樹脂成形材料B								
	11	12	13	14	15	16	17	18	19
ビスフェニル型エポキシ樹脂	—	—	—	85	—	—	—	—	—
ビスフェノールF型エポキシ樹脂	85	—	—	—	—	100	10	10	10
スチレン型エポキシ樹脂	—	85	—	—	—	—	—	—	—
硫黄原子含有エポキシ樹脂	—	—	85	—	—	—	—	—	—
トリフェノールメタン型エポキシ樹脂1	—	—	—	—	—	—	90	90	90
トリフェノールメタン型エポキシ樹脂2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
オクレゾールノボラック型エポキシ樹脂	—	—	—	—	85	—	—	—	—
ブタジエンエポキシ樹脂	15	15	15	15	15	—	—	—	—
フェノール・アラルキル樹脂	—	—	—	83	—	—	—	—	—
ビスフェニル型フェノール樹脂	—	—	—	—	—	107	—	—	—
トリフェノールメタン型フェノール樹脂1	51	46	40	—	—	—	60	60	60
トリフェノールメタン型フェノール樹脂2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
フェノールノボラック樹脂	—	—	—	—	50	—	—	—	—
硬化促進剤	3.5	3.5	3.5	3.5	2.0	3.5	3.0	3.0	3.0
芳香族縮合リン酸エステル	—	—	—	—	—	—	35	—	—
トリフェニルスフィンオキサイド	—	—	—	—	—	—	—	35	—
複合金属水酸化物	—	—	—	—	—	—	—	—	150
三酸化アンチモン	15	15	15	15	15	15	15	15	15
アニリノシラン	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
エポキシシラン	—	—	—	—	—	—	—	—	—
球状溶融シリカ1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
球状溶融シリカ2	951	922	890	1121	613	1756	1076	1076	757
球状溶融シリカ3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
球状溶融シリカ4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
球状溶融シリカ5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
球状溶融シリカ6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
カルナバワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
カーボンブラック	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.0	3.0	3.0
無機充填剤量（重量%）	84	84	84	84	78	88	83	83	83

作製した封止用エポキシ樹脂成形材料B1～B19の特性を、表3、4に掲げる試験項目（スパイラルフロー、円板フロー、熱時硬度、難燃性）について評価した。結果を表6、表7に示す。

表6 封止用エポキシ樹脂成形材料の特性 1

特性	実施例用封止用エポキシ樹脂成形材料B									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
スパイラルフロー (cm)	171	175	174	100	175	68	113	107	166	232
円板フロー (mm)	121	130	127	76	127	56	88	81	102	125
熱時硬度 (Shore D)	77	77	78	77	78	76	82	83	76	82
UL-94試験	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

表7 封止用エポキシ樹脂成形材料の特性 2

特性	実施例用封止用エポキシ樹脂成形材料B								
	11	12	13	14	15	16	17	18	19
スパイラルフロー (cm)	237	229	225	206	145	118	180	178	117
円板フロー (mm)	127	115	113	110	100	95	133	132	92
熱時硬度 (Shore D)	80	83	79	73	83	75	70	71	78
UL-94試験	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

5

## 〔半導体装置B 1 (フリップチップBGA) の作製〕

次に、封止用エポキシ樹脂成形材料B 1～B 19を用いて、実施例B 1～B 16及び比較例B 1～B 3の半導体装置を作製した。なお、封止用エポキシ樹脂成形材料による封止は、トランスファ成形機を用いて、金型温度165℃、成形圧力9.8MPa、真空度530Pa、硬化時間90秒の条件で成形後、16.5℃で5時間後硬化することにより行った。

実施例B 1～B 16 (表8、表9)：絶縁ベース基材 (ガラス布-エポキシ樹脂積層板、日立化成製、商品名 E-679) 上に微細配線パターンを形成し、半導体素子

15

- 搭載側の金メッキ端子及び反対側の外部接続端子を除いた面に絶縁保護レジスト（太陽インキ製、商品名 PSR4000AUS5）を塗布した外形が縦40mm×横40mm×厚さ1.3mmの半導体素子搭載用基板を120℃、2時間乾燥後、縦9mm×横8mm×厚さ0.4mm（面積72mm<sup>2</sup>）、バンプ径145μm、バンプピッチ200μmの半導体素子をIRリフローにて260℃、1.0秒の条件でリフロー処理を行って実装した。実装後のバンプ高さは100μmであった。次に、封止用エポキシ樹脂成形材料B1～B3及びB7～B19を用いて、半導体素子搭載面を縦12mm×横12mm×厚さ0.7mmの寸法に上記条件で真空トランスファ成形し、実施例B1～B16のフリップチップBGA装置を作製した。
- 10 比較例B1～B3（表12）：封止用エポキシ樹脂成形材料4～6を用いたことを除いて、実施例B1～B16と同様にして、比較例B1～B3の半導体装置を作製した。

〔半導体装置B2（フリップチップBGA）の作製〕

- 次に、封止用エポキシ樹脂成形材料B1～B19を用いて、実施例B17～B32及び比較例B4～B6の半導体装置を作製した。なお、封止用エポキシ樹脂成形材料による封止は、トランスファ成形機を用いて、金型温度165℃、成形圧力9.8MPa、真空度530Pa、硬化時間90秒の条件で成形後、180℃で5時間後硬化することにより行った。
- 15

- 実施例17～32（表10、表11）：絶縁ベース基材（ガラス布－エポキシ樹脂積層板、日立化成製、商品名 E-679）上に微細配線パターンを形成し、半導体素子搭載側の金メッキ端子及び反対側の外部接続端子を除いた面に絶縁保護レジスト（太陽インキ製、商品名 PSR4000AUS5）を塗布した外形が縦40mm×横40mm×厚さ1.3mmの半導体素子搭載用基板を120℃、2時間乾燥後、縦6mm×横5mm×厚さ0.4mm（面積30mm<sup>2</sup>）、バンプ径175μm、バンプ
- 20

ピッチ400 $\mu$ mの半導体素子をIRリフローにて260℃、10秒の条件でリフロー処理を行って実装した。実装後のバンプ高さは120 $\mu$ mであった。次に、封止用エポキシ樹脂成形材料B1～B3及びB7～B19を用いて、半導体素子搭載面を縦12mm×横12mm×厚さ1.2mmの寸法に上記条件で真空トランスファ成形し、

5 実施例B17～B32のフリップチップBGA装置を作製した。

比較例B4～B6(表13):封止用エポキシ樹脂成形材料4～6を用いたことを除いて、実施例B17～B32と同様にして、比較例B4～B6の半導体装置を作製した。

10 [半導体装置B3(フリップチップBGA)の作製]

次に、封止用エポキシ樹脂成形材料B1～B19を用いて、比較例B7～B25の半導体装置を作製した。なお、封止用エポキシ樹脂成形材料による封止は、トランスファ成形機を用いて、金型温度165℃、成形圧力9.8MPa、真空度530Pa、硬化時間90秒の条件で成形後、180℃で5時間後硬化することにより行った。

- 15 比較例7～25(表14、表15):絶縁ベース基材(ガラス布-エポキシ樹脂積層板、日立化成製、商品名 E-679)上に微細配線パターンを形成し、半導体素子搭載側の金メッキ端子及び反対側の外部接続端子を除いた面に絶縁保護レジスト(太陽インキ製、商品名 PSR4000AUS5)を塗布した外形が縦40mm×横40mm×厚さ1.3mmの半導体素子搭載用基板を120℃、2時間乾燥後、縦5m
- 20 m×横4mm×厚さ0.4mm(面積20mm<sup>2</sup>)、バンプ径250 $\mu$ m、バンプピッチ700 $\mu$ mの半導体素子をIRリフローにて260℃、10秒の条件でリフロー処理を行って実装した。実装後のバンプ高さは180 $\mu$ mであった。次に、封止用エポキシ樹脂成形材料1～19を用いて、半導体素子搭載面を縦12mm×横12mm×厚さ2.5mmの寸法に上記条件で真空トランスファ成形し、比較例B7～B25のフ

- 71 -

リップチップBGA装置を作製した。

作製した実施例B1～B32及び比較例B1～B25の半導体装置のボイド発生量を試験し評価した。評価結果を表8～表15に示す。

表8 半導体装置の評価結果1（半導体装置B1）

特性	実施例B								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
封止用エポキシ樹脂成形材料B	1	2	3	7	8	9	10	11	12
ボイド発生量	2/20	0/20	2/20	3/20	4/20	3/20	0/20	0/20	1/20

表9 半導体装置の評価結果2（半導体装置B1）

特性	実施例B						
	10	11	12	13	14	15	16
封止用エポキシ樹脂成形材料B	13	14	15	16	17	18	19
ボイド発生量	0/20	0/20	2/20	2/20	0/20	0/20	3/20

5

表10 半導体装置の評価結果3（半導体装置B2）

特性	実施例B								
	17	18	19	20	21	22	23	24	25
封止用エポキシ樹脂成形材料B	1	2	3	7	8	9	10	11	12
ボイド発生量	1/20	0/20	1/20	3/20	3/20	2/20	0/20	0/20	0/20

表11 半導体装置の評価結果4（半導体装置B2）

特性	実施例B						
	26	27	28	29	30	31	32
封止用エポキシ樹脂成形材料B	13	14	15	16	17	18	19
ボイド発生量	0/20	0/20	1/20	1/20	0/20	0/20	2/20

- 72 -

表 1 2 半導体装置の評価結果 5 (半導体装置 B 1)

特性	比較例 B		
	1	2	3
封止用エポキシ樹脂成形材料 B	4	5	6
ポイド発生量	11/20	未充填	18/20

表 1 3 半導体装置の評価結果 6 (半導体装置 B 2)

特性	比較例 B		
	4	5	6
封止用エポキシ樹脂成形材料 B	4	5	6
ポイド発生量	8/20	未充填	10/20

表 1 4 半導体装置の評価結果 7 (半導体装置 B 3)

特性	比較例 B									
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
封止用エポキシ樹脂成形材料 B	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ポイド発生量	0/20	0/20	0/20	2/20	3/20	2/20	0/20	0/20	0/20	0/20

5

表 1 5 半導体装置の評価結果 8 (半導体装置 B 3)

特性	比較例 B								
	17	18	19	20	21	22	23	24	25
封止用エポキシ樹脂成形材料 B	11	12	13	14	15	16	17	18	19
ポイド発生量	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20

10

## 〔信頼性評価〕

実施例B 3 3～B 4 8（表 1 6、表 1 7）、比較例B 2 6～B 2 8（表 1 7）：

次に、封止用エポキシ樹脂成形材料B 1～B 1 9を用いて各種信頼性の評価（耐リフロー性、耐湿性、高温放置特性）を行った。評価結果を表 1 6、表 1 7に示す。なお、評価は上記と同条件にて作製した半導体装置 2を使用した。

表 1 6 信頼性 1（半導体装置B 2）

特性		実施例B									
		33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
封止用エポキシ樹脂成形材料B		1	2	3	7	8	9	10	11	12	13
耐リフロー性	72h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	96h	0/5	0/5	0/5	1/5	1/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	168h	1/5	2/5	1/5	3/5	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	336h	3/5	3/5	4/5	5/5	5/5	3/5	2/5	2/5	2/5	0/5
耐湿性	100h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	300h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
高温放置特性	100h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	300h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	500h	2/10	2/10	3/10	1/10	2/10	8/10	5/10	6/10	3/10	5/10
	1000h	10/10	10/10	10/10	7/10	7/10	10/10	10/10	10/10	8/10	10/10

表 17 信頼性 2 (半導体装置 B 2)

特性		実施例 B						比較例 B		
		43	44	45	46	47	48	26	27	28
封止用エポキシ樹脂成形材料 B		14	15	16	17	18	19	4	5	6
耐リフロー性	72h	0/5	3/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	5/5	0/5
	96h	0/5	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5	2/5	5/5	4/5
	168h	0/5	5/5	0/5	0/5	0/5	3/5	4/5	5/5	5/5
	336h	0/5	5/5	0/5	1/5	2/5	5/5	5/5	5/5	5/5
耐湿性	100h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	3/10	10/10	5/10
	300h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	5/10	10/10	8/10
	500h	0/10	0/10	0/10	2/10	0/10	0/10	8/10	10/10	10/10
	1000h	0/10	0/10	0/10	5/10	2/10	0/10	10/10	10/10	10/10
高温放置特性	100h	0/10	0/5	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	300h	2/10	0/5	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	500h	8/10	3/5	0/10	0/10	0/10	0/10	3/10	2/10	2/10
	1000h	10/10	5/5	0/10	2/10	0/10	0/10	9/10	10/10	10/10

平均粒径が  $15 \mu\text{m}$  以下、比表面積が  $3.0 \sim 6.0 \text{ m}^2/\text{g}$  の (C) 無機充填剤を含有しない封止用エポキシ樹脂成形材料 B 4～B 6 で封止した比較例 B 1～B 6 の半導体装置では、ボイドの多量発生及び未充填が発生し、充填性に劣る。また比較例 B 26～B 28 の半導体装置では、耐リフロー性、耐湿性が低下した。

これに対して (A) ～ (C) 成分を全て含んだ封止用エポキシ樹脂成形材料 B 1～B 3、B 7～B 19 により封止した実施例 B 1～B 32 の半導体装置ではいずれもボイド発生が少なく、充填性に優れる。また実施例 B 33～B 48 の半導体装置では耐リフロー性、耐湿性に優れている。

半導体装置が本発明の構成 (a) ～ (d) の 1 以上を備えるものでない、比較例 B 7～B 25 の半導体装置においてはボイド発生も少なく、充填性に優れ、封止用エポキシ樹脂成形材料 B 1～B 3、B 7～B 19 と封止用エポキシ樹脂成形材料 B 4～B 6 の間に優位差が見られない。

また、難燃剤を含有しない封止用エポキシ樹脂成形材料 B 16 及び非ハロゲン系の難燃剤を含んだ封止用エポキシ樹脂成形材料 B 17～B 19 により封止した実施例 B



45～B48は高温放置特性に優れている。

実施例Aに係るフリップチップ実装用の封止用エポキシ樹脂成形材料は、アンダーフィル材として要求される高い充填性を有し、ボイド等の成形不良が少なく、また耐リフロー性、耐湿性等の信頼性にも優れるため、その工業的価値は大である。

5

#### [評価方法]

##### (1) スパイラルフロー

EMMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用金型を用いて、封止用エポキシ樹脂成形材料をトランスファ成形機により、金型温度180℃、成形圧力6.9M  
10 Pa、硬化時間90秒の条件で成形し、流動距離 (cm) を求めた。

##### (2) 円板フロー

200mm (W) × 200mm (D) × 25mm (H) の上型と200mm (W) × 200mm (D) × 15mm (H) の下型を有する円板フロー測定用平板金型を用いて、精秤した試料 (封止用エポキシ樹脂成形材料) 5gを180℃に加熱した下型  
15 中心部にのせ、5秒後に、180℃に加熱した上型を閉じて、荷重78N、硬化時間90秒の条件で圧縮成形し、ノギスで成形品の長径 (mm) 及び短径 (mm) を測定して、その平均値 (mm) を円板フローとした。

##### (3) 熱時硬度

封止用エポキシ樹脂成形材料を上記条件で直径50mm×厚さ3mmの円板に成  
20 形し、成形後直ちにショアD型硬度計を用いて測定した。

##### (4) 難燃性

厚さ1/16インチの試験片を成形する金型を用いて、封止用エポキシ樹脂成形材料を上記条件で成形して180℃で5時間後硬化を行い、UL-94試験法に従って難燃性を評価した。

## (5) ボイド発生量

超音波探査映像装置（日立建機社製HYYE-HOCUS型）を用いて、半導体装置の透視観察を行って、直径0.1mm以上のボイドの発生の有無を観察し、ボイド発生半導体装置数/試験半導体装置数で評価した。

## 5 (6) 耐リフロー性

各種半導体装置3を85℃、85%RHの条件で加湿して所定時間毎に260℃、10秒の条件でリフロー処理を行い、クラックの有無を観察し、試験パッケージ数(5)に対するクラック発生パッケージ数で評価した。

## (7) 耐湿性

- 10 各種半導体装置3を前処理した後、加湿して所定時間毎にアルミ配線腐食による断線不良を調べ、試験パッケージ数(10)に対する不良パッケージ数で評価した。

なお、前処理は85℃、85%RH、72時間の条件でフラットパッケージを加湿後、215℃、90秒間のベーパーフェーズリフロー処理を行った。その後の加湿は0.2MPa、121℃の条件で行った。

## 15 (8) 高温放置特性

各種半導体装置3を200℃の高温槽に保管し、所定時間毎に取り出して導通試験を行い、試験パッケージ数(10)に対する導通不良パッケージ数で、高温放置特性を評価した。

## 20 実施例C

[封止用エポキシ樹脂成形材料の作製]

以下に挙げる成分をそれぞれ表18に示す重量部で配合し、混練温度80℃、混練時間10分の条件でロール混練を行い、実施例C1からC4及び比較例C1からC4にかかる封止用エポキシ樹脂成形材料を作製した。

## (エポキシ樹脂)

エポキシ樹脂A：エポキシ当量196、融点106℃のビフェニル型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名エピコートYX-4000H）

- 5 エポキシ樹脂B：エポキシ当量176、融点125℃のビフェニル型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名エピコートYL-6121H）

エポキシ樹脂C：軟化点60℃、150℃の溶融粘度2.4 poiseのトリフェノールメタン型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名エピコートE1032H）

- 10 エポキシ樹脂D：エポキシ当量186、融点75℃のビスフェノールF型エポキシ樹脂（新日鉄化学株式会社製商品名YSLV-80XY）

## (硬化剤)

フェノール樹脂A：水酸基当量103、150℃の溶融粘度1.3 poiseのトリフェノールメタン型フェノール樹脂（明和化成製商品名MEH-7500-3S）

- 15 フェノール樹脂B：軟化点80℃、水酸基当量106のフェノールノボラック樹脂（明和化成株式会社製商品名H-1）

## (硬化促進剤)

硬化促進剤A：トリフェニルホスフィンとp-ベンゾキノンの付加物

硬化促進剤B：トリス（4-メチルフェニル）ホスフィンとp-ベンゾキノンの付加物

## (離型剤)

- 20 離型剤A：ポリエチレンワックス（クラリアント社製）

離型剤B：モンタン酸エステル（クラリアント社製）

## (難燃剤)

難燃剤：エポキシ当量375、軟化点80℃、臭素含量48重量%のビスフェノールA型ブロム化エポキシ樹脂（住友化学工業株式会社製商品名ESB-400T）

難燃助剤：三酸化アンチモン

(着色剤)

カーボンブラック：カーボンブラック (三菱化学株式会社製商品名MA-100)

(その他添加剤)

- 5 添加剤A：ポリエーテル変性シリコーンオイル (東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)

添加剤B：エポキシ変性シリコーンオイル (東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)

添加剤C：ハイドロタルサイト

添加剤D：水酸化ビスマス

- 10 (カップリング剤)

カップリング剤A： $\gamma$ -アニリノプロピルトリメトキシシラン (アニリノシラン)

カップリング剤B：メチルトリメトキシシラン

カップリング剤C： $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン

カップリング剤D： $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (エポキシシラン)

- 15 (無機充填剤)

熔融シリカ：全て球状熔融シリカ

表 18

	実施例 C							
	1	2	3	4	5	6	7	8
エポキシ樹脂 A	6.06				5.96	5.06		
エポキシ樹脂 B		6.84	6.97					6.26
エポキシ樹脂 C				5.41			6.74	
エポキシ樹脂 D				2.25			0.90	
フェノール樹脂	3.60	4.42	4.51	4.87	3.54	3.54	4.95	4.07
硬化促進剤	0.32	0.24	0.25	0.18	0.32	0.16	0.16	0.18
離型剤	0.32	0.14	0.33	0.15	0.32	0.06	0.15	0.12
難燃剤	1.07	1.21	1.23	1.35	1.05	0.56	1.35	1.10
難燃助剤	1.07	1.21	1.23	1.35	1.05	0.34	1.35	1.10
カーボンブラック	0.36	0.24	0.25	0.27	0.35	0.15	0.27	0.22
添加剤	1.72	1.93	1.97	1.71	1.68	0.06	2.16	1.76
カップリング剤 A *1	0.31	0.35	0.17	0.19	0.47		0.39	0.32
カップリング剤 B *2	0.21	0.24	0.12	0.14	0.32	0.25	0.27	0.22
カップリング剤 C *3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
カップリング剤 D *4						0.37		
溶融シリカ A *5	76.46				76.48	80.46		
溶融シリカ B *6		66.52	66.50	65.35				
溶融シリカ C *7							56.92	
溶融シリカ D *8								76.00
溶融シリカ E *9	8.49				8.47	8.93		8.47
溶融シリカ F *10		16.65	16.65	16.31			24.37	
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	13.5	8.46	8.46	8.46	13.5	13.5	4.3	15.3
比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	3.43	4.62	4.62	4.62	3.43	3.43	3.04	3.40
カップリング剤被覆率 (%)	0.77	0.65	0.34	0.375	1.13	0.86	1.14	0.79
加熱減量率 (質量%)	0.185	0.223	0.142	0.142	0.279	0.254	0.216	0.191
ボイド面積 ( $\text{mm}^2$ )	0.103	0.124	0.115	0.110	0.181	0.146	0.149	0.175

式中の略語は以下の意味を有する。

- \*1：最小被覆面積  $307.0\text{m}^2/\text{g}$ 、
- \*2：最小被覆面積  $575.6\text{m}^2/\text{g}$ 、
- 5 \*3：最小被覆面積  $399.4\text{m}^2/\text{g}$ 、
- \*4：最小被覆面積  $315.2\text{m}^2/\text{g}$ 、
- \*5：平均粒径  $11.7\mu\text{m}$ 、比表面積  $3.2\text{m}^2/\text{g}$ 、
- \*6：平均粒径  $10.8\mu\text{m}$ 、比表面積  $4.2\text{m}^2/\text{g}$ 、

- \*7 : 平均粒径  $9.3 \mu\text{m}$ 、比表面積  $1.6 \text{m}^2/\text{g}$ 、
- \*8 : 平均粒径  $13.5 \mu\text{m}$ 、比表面積  $3.2 \text{m}^2/\text{g}$ 、
- \*9 : 平均粒径  $0.6 \mu\text{m}$ 、比表面積  $5.5 \text{m}^2/\text{g}$ 、
- \*10 : 平均粒径  $0.5 \mu\text{m}$ 、比表面積  $6.3 \text{m}^2/\text{g}$

5

#### (1) ボイド面積評価方法

縦  $9.1 \text{mm}$  × 横  $8.2 \text{mm}$  × 厚さ  $0.4 \text{mm}$  (面積  $74.6 \text{mm}^2$ )、バンプ径  $200 \mu\text{m}$ 、バンプ深さ  $135 \mu\text{m}$ 、バンプピッチ  $490 \mu\text{m}$  の半導体素子をキャビティ中央となる位置に固定し、金型温度  $165^\circ\text{C}$ 、成形圧力  $4.4 \text{MPa}$ 、真空度  $0$ 、

- 10  $1 \text{MPa}$ 、キャビティ内充填時間  $7.5$  秒、硬化時間  $90$  秒の成形条件において、封止用エポキシ樹脂成形材料による真空トランスファ成形を行い、縦  $14 \text{mm}$  × 横  $22 \text{mm}$  × 厚さ  $0.7 \text{mm}$  の成形品を作成する。

得られた成形品のバンプ部に発生したボイドを倍率  $X$  で写真撮影し、写真上のボイド面積  $S_P$  と写真倍率から、(xx) 式より実際のボイド面積  $S_B$  を算出する。

- 15  $S_B = S_P / X$  (xx)

本発明になるフリップチップ実装用の封止用エポキシ樹脂成形材料はアンダーフィル材として要求される高い充填性を有し、ボイド等の成形不良が少なく、また耐リフロー性、耐湿性等の信頼性にも優れるため、その工業的価値は大である。

20

#### 実施例D

次に実施例により本発明を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各封止用エポキシ樹脂成形材料及び半導体装置の評価は特記しない限り後に説明する評価方法に基づいて行った。

## [封止用エポキシ樹脂成形材料の作製]

以下に挙げる成分をそれぞれ表19、表20に示す重量部で配合し、配合粉供給量  
200Kg/hの条件でニーダ混練を行い、封止用エポキシ樹脂成形材料D1~13  
5 を作製した。

## (エポキシ樹脂)

エポキシ樹脂として、エポキシ当量196、融点106℃のビフェニル型エポキシ  
樹脂(ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名エピコートYX-4000H);エポ  
キシ当量186、融点75℃のビスフェノールF型エポキシ樹脂(新日鉄化学株式会  
10 社製商品名YSLV-80XY);エポキシ当量245、融点110℃の硫黄原子含有  
エポキシ樹脂(新日鉄化学株式会社製商品名YSLV-120TE);エポキシ当量1  
95、軟化点65℃のオークレゾールノボラック型エポキシ樹脂(住友化学工業株式  
会社製商品名ESCN-190)及びエポキシ当量170、軟化点70℃、150℃  
の溶融粘度3.1poiseのトリフェノールメタン型エポキシ樹脂(多官能型エポキ  
15 シ樹脂)(ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名エピコートE1032H)

## (硬化剤)

硬化剤として軟化点70℃、水酸基当量175のフェノール・アラルキル樹脂(三  
井化学株式会社製商品名ミレックスXL-225)、軟化点80℃、水酸基当量106  
のフェノールノボラック樹脂(明和化成株式会社製商品名H-1);軟化点83℃、水  
20 酸基当量103の多官能型フェノール樹脂(明和化成株式会社製商品名MEH-75  
00-3S)を用いた。

## (硬化促進剤)

硬化促進剤としてトリフェニルホスフィンとp-ベンゾキノンの付加物(硬化促進  
剤)を用いた。

## (カップリング剤)

カップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (エポキシシラン)、2級アミノ基を含有するシランカップリング剤 (γ-アニリノプロピルトリメトキシシラン (アニリノシラン)) を用いた。

## 5 (難燃剤)

難燃剤として三酸化アンチモン及び軟化点 80℃、臭素含量 48 重量%のビスフェノールA型ブロム化エポキシ樹脂(住友化学工業株式会社製商品名 ESB-400T)を用いた。

## (シリコーン)

## 10 シリコーンとしてメチルフェニルシリコーン及びシリコーンゴムを用いた。

## (無機充填剤)

無機充填剤として平均粒径 28 μm、平均粒径 20 μm、平均粒径 8 μm、平均粒径 0.5 μmの球状溶融シリカを用いた。

## (その他の添加剤)

## 15 その他の添加剤として高級脂肪酸ワックス及びカーボンブラックを用いた。



表19

項目	エポキシ樹脂成形材料D						
	1	2	3	4	5	6	7
オークレゾールノラック型エポキシ樹脂					7.4	6.7	4.6
ビフェニル型エポキシ樹脂			6.9	7			1.4
硫黄原子含有エポキシ樹脂							
多官能型エポキシ樹脂	4	5.5					
ビスフェノールF型エポキシ樹脂	3.6	2.3					
ビスフェノールA型プロム化エポキシ樹脂	1.3	1.4	1.2	1.2	1.3	1.2	0.7
フェノールノラック樹脂							1.8
フェノールアルキル樹脂					6.2	5.7	2.2
多官能型フェノール樹脂	4.8	4.9	4.5	4.6			
トリフェニルホスフィンとp-ベンゾキノン付加物	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
エポキシシラン					0.4	0.4	
アニリノシラン	0.4	0.2	0.4	0.2			0.3
高級脂肪酸ワックス	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
カーボンブラック	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
三酸化アンチモン	1.3	1.4	1.2	1.2	0.5	0.5	0.4
シリコーンゴム							
メチルフェニルシリコーン	1.3	1.4	1.2	1.2			
平均粒径 28 $\mu$ m 球状溶融シリカ							
平均粒径 20 $\mu$ m 球状溶融シリカ					75.3	76.5	
平均粒径 8 $\mu$ m 球状溶融シリカ	66.1	65.9	67.3	67.3			79.4
平均粒径 0.5 $\mu$ m 球状溶融シリカ	16.6	16.4	16.8	16.8	8.4	8.5	8.9
合計	100	100	100	100	100	100	100

表20

項目	エポキシ樹脂成形材料D					
	8	9	10	11	12	13
オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂						
ビフェニル型エポキシ樹脂	6.7	5.1			6.3	5.2
硫黄原子含有エポキシ樹脂			5.1			
多官能型エポキシ樹脂				7.6		
ビスフェノールF型エポキシ樹脂						
ビスフェノールA型プロム化エポキシ樹脂	1.2	0.6	0.9	1.3	1.1	0.9
フェノールノボラック樹脂						
フェノールアルキル樹脂	6.6	4.9	2.9			
多官能型フェノール樹脂				4.9	1.9	1.5
トリフェニルホスフィンとp-ベンゾキノン付加物	0.3	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2
エポキシシラン	0.4					
アニリノシラン		0.3	0.3	0.4	0.3	0.3
高級脂肪酸ワックス	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
カーボンブラック	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2
三酸化アンチモン	0.5	0.3	0.4	1.3	1.1	0.9
シリコーンゴム					3.3	2.7
メチルフェニルシリコーン				1.3		
平均粒径 28 $\mu$ m 球状溶融シリカ	50.5	61.9	67.5			
平均粒径 20 $\mu$ m 球状溶融シリカ				74.4	77.0	79.3
平均粒径 8 $\mu$ m 球状溶融シリカ	25.2	17.7	17.9			
平均粒径 0.5 $\mu$ m 球状溶融シリカ	8.4	8.9	4.5	8.3	8.5	8.7
合計	100	100.1	100	100	100	100

作製した封止用エポキシ樹脂成形材料D 1～D 13の特性を、表に挙げた試験項目

- 5 (スパイラルフロー、円板フロー、熱時硬度、曲げ弾性率、成形収縮率、ガラス転移温度) について評価を行った。結果を表 2 1、表 2 2 に示す。

表21

項目	単位	エポキシ樹脂成形材料D						
		1	2	3	4	5	6	7
スパイラルフロー	inch	90	73	92	93	53	52	45
円板フロー	mm	125	107	117	114	79	92	88
ショアD熱時硬度	-	77	85	86	80	82	81	89
曲げ弾性率	GPa	17.8	18.3	18.5	18.5	21.6	22.3	23.8
成形収縮率	%	0.189	0.122	0.13	0.142	0.344	0.339	0.165
ガラス転移温度	°C	163	184	165	161	140	142	146

表22

項目	単位	エポキシ樹脂成形材料D					
		8	9	10	11	12	13
スパイラルフロー	inch	58	54	47	77	75	57
円板フロー	mm	90	100	93	117	95	86
ショアD熱時硬度	-	84	81	80	84	75	82
曲げ弾性率	GPa	20.8	23.4	25.6	17.1	19.7	22.2
成形収縮率	%	0.362	0.169	0.164	0.177	0.181	0.145
ガラス転移温度	°C	118	138	132	185	163	159

### [半導体装置D 1 (フリップチップBGA) の作製]

- 5 次に、封止用エポキシ樹脂成形材料D 1～D 13を用いて、実施例D 1～D 10及び比較例D 1～D 3の半導体装置を作製した。なお、封止用エポキシ樹脂成形材料による封止は、トランスファ成形機を用いて、金型温度180°C、成形圧力6.9 MPa、硬化時間90秒の条件で成形後、180°Cで5時間後硬化することにより行った。
- 実施例D 1～D 10 (表23、24)：絶縁ベース基材 (ガラス布-エポキシ樹脂積層板、日立化成製、商品名 E-679) 上に微細配線パターンを形成し、半導体素子搭載側の金メッキ端子及び反対側の外部接続端子を除いた面に絶縁保護レジスト (太陽インキ製、商品名 PSR4000AUS5) を塗布した外形が縦40mm×横80mm×厚さ0.6mmの半導体素子搭載用基板を120°C、2時間乾燥後、縦9mm×横8mm×厚さ0.4mm (面積72mm<sup>2</sup>)、バンプ径145μm、バンプピッチ200μm、バンプ数160個の半導体素子をIRリフローにて260°C、1

0秒の条件でリフロー処理を行って実装した。実装後のパンプ高さは $110\mu\text{m}$ であった。次に、封止用エポキシ樹脂成形材料D1～D4、D7及びD9～D13を用いて、半導体素子搭載面を縦 $30\text{mm}$ ×横 $70\text{mm}$ ×厚さ $0.8\text{mm}$ の寸法に上記条件で真空トランスファ成形し、実施例D1～D10のフリップチップBGA装置を作製した。

比較例D1～D3（表25）：封止用エポキシ樹脂成形材料D5、D6及びD8を用い、実施例D1～D10と同様にして、比較例1～3の半導体装置Dを作製した。

10

表23

項目	実施例D				
	1	2	3	4	5
エポキシ樹脂成形材料D	1	2	3	4	7
半導体素子搭載用基板外形	縦 $40\text{mm}$ ×横 $80\text{mm}$ ×厚さ $0.6\text{mm}$				
半導体素子外形	縦 $9\text{mm}$ ×横 $8\text{mm}$ ×厚さ $0.4\text{mm}$				
半導体素子パンプ径	$145\mu\text{m}$				
半導体素子パンプピッチ	$200\mu\text{m}$				
半導体素子パンプ数	160個				
半導体素子封止外形	縦 $30\text{mm}$ ×横 $70\text{mm}$ ×厚さ $0.8\text{mm}$				

表24

項目	実施例D				
	6	7	8	9	10
エポキシ樹脂成形材料D	9	10	11	12	13
半導体素子搭載用基板外形	縦40mm×横80mm×厚さ0.6mm				
半導体素子外形	縦9mm×横8mm×厚さ0.4mm				
半導体素子パンプ径	145 $\mu$ m				
半導体素子パンプピッチ	200 $\mu$ m				
半導体素子パンプ数	160個				
半導体素子封止外形	縦30mm×横70mm×厚さ0.8mm				

表25

項目	比較例D		
	1	2	3
エポキシ樹脂成形材料D	5	6	8
半導体素子搭載用基板外形	縦40mm×横80mm×厚さ0.6mm		
半導体素子外形	縦9mm×横8mm×厚さ0.4mm		
半導体素子パンプ径	145 $\mu$ m		
半導体素子パンプピッチ	200 $\mu$ m		
半導体素子パンプ数	160個		
半導体素子封止外形	縦30mm×横70mm×厚さ0.8mm		

## 5 [半導体装置D 2 (フリップチップBGA) の作製]

次に、封止用エポキシ樹脂成形材料D 1～D 13を用いて、実施例D 11～D 20及び比較例D 4～D 6の半導体装置を作製した。なお、封止用エポキシ樹脂成形材料による封止は、トランスファ成形機を用いて、金型温度180℃、成形圧力6.9 MPa、硬化時間90秒の条件で成形後、180℃で5時間後硬化することにより行った。

実施例D 11～D 20 (表26、27): 絶縁ベース基材 (ガラス布-エポキシ樹脂積層板、日立化成製、商品名 E-679) 上に微細配線パターンを形成し、半導体素子搭載側の金メッキ端子及び反対側の外部接続端子を除いた面に絶縁保護レジスト

- (太陽インキ製、商品名 PSR4000AUS5) を塗布した外形が縦50mm×横100mm×厚さ0.6mmの半導体素子搭載用基板を120℃、2時間乾燥後、縦9mm×横8mm×厚さ0.4mm (面積72mm<sup>2</sup>)、パンプ径145μm、パンプピッチ200μm、パンプ数160個の半導体素子をIRリフローにて260℃、
- 5 10秒の条件でリフロー処理を行って実装した。実装後のパンプ高さは110μmであった。次に、封止用エポキシ樹脂成形材料D1～D4、D7及びD9～D13を用いて、半導体素子搭載面を縦40mm×横90mm×厚さ0.8mmの寸法に上記条件で真空トランスファ成形し、実施例D11～D20のフリップチップBGA装置を作製した。
- 10 比較例D4～D6 (表28) : 封止用エポキシ樹脂成形材料D5、D6及びD8を用い、実施例D11～D20と同様にして、比較例D4～D6の半導体装置を作製した。

表26

項目	実施例D				
	11	12	13	14	15
エポキシ樹脂成形材料D	1	2	3	4	7
半導体素子搭載用基板外形	縦50mm×横100mm×厚さ0.6mm				
半導体素子外形	縦9mm×横8mm×厚さ0.4mm				
半導体素子パンプ径	145μm				
半導体素子パンプピッチ	200μm				
半導体素子パンプ数	160個				
半導体素子封止外形	縦40mm×横90mm×厚さ0.8mm				

表27

項目	実施例D				
	16	17	18	19	20
エポキシ樹脂成形材料D	9	10	11	12	13
半導体素子搭載用基板外形	縦50mm×横100mm×厚さ0.6mm				
半導体素子外形	縦9mm×横8mm×厚さ0.4mm				
半導体素子パンプ径	145 $\mu$ m				
半導体素子パンプピッチ	200 $\mu$ m				
半導体素子パンプ数	160個				
半導体素子封止外形	縦40mm×横90mm×厚さ0.8mm				

表28

項目	比較例D		
	4	5	6
エポキシ樹脂成形材料D	5	6	8
半導体素子搭載用基板外形	縦50mm×横100mm×厚さ0.6mm		
半導体素子外形	縦9mm×横8mm×厚さ0.4mm		
半導体素子パンプ径	145 $\mu$ m		
半導体素子パンプピッチ	200 $\mu$ m		
半導体素子パンプ数	160個		
半導体素子封止外形	縦40mm×横90mm×厚さ0.8mm		

### 〔半導体装置3（フリップチップBGA）の作製〕

- 5 次に、封止用エポキシ樹脂成形材料D1～D13を用いて、実施例D21～D30及び比較例D7～D9の半導体装置を作製した。なお、封止用エポキシ樹脂成形材料による封止は、トランスファ成形機を用いて、金型温度180℃、成形圧力6.9MPa、硬化時間90秒の条件で成形後、180℃で5時間後硬化することにより行った。
- 10 実施例D21～D30（表29、30）：絶縁ベース基材（ガラス布－エポキシ樹脂積層板、日立化成製、商品名 E-679）上に微細配線パターンを形成し、半導体素子搭載側の金メッキ端子及び反対側の外部接続端子を除いた面に絶縁保護レジスト（太陽インキ製、商品名PSR4000AUS5）を塗布した外形が縦60mm×横

120mm×厚さ0.6mmの半導体素子搭載用基板を120℃、2時間乾燥後、縦9mm×横8mm×厚さ0.4mm（面積72mm<sup>2</sup>）、パンプ径145μm、パンプピッチ200μm、パンプ数160個の半導体素子をIRリフローにて260℃、10秒の条件でリフロー処理を行って実装した。実装後のパンプ高さは110μmであった。次に、封止用エポキシ樹脂成形材料1～4、7及び9～13を用いて、半導体素子搭載面を縦50mm×横110mm×厚さ0.8mmの寸法に上記条件で真空トランスファ成形し、実施例D21～D30のフリップチップBGA装置を作製した。

比較例D7～D9（表31）：封止用エポキシ樹脂成形材料D5、D6及びD8を用い、実施例D21～D30と同様にして、比較例D7～D9の半導体装置を作製した。

10

表29

項目	実施例D				
	21	22	23	24	25
エポキシ樹脂成形材料D	1	2	3	4	7
半導体素子搭載用基板外形	縦60mm×横120mm×厚さ0.6mm				
半導体素子外形	縦9mm×横8mm×厚さ0.4mm				
半導体素子パンプ径	145μm				
半導体素子パンプピッチ	200μm				
半導体素子パンプ数	160個				
半導体素子封止外形	縦50mm×横110mm×厚さ0.8mm				



表30

項目	実施例D				
	26	27	28	29	30
エポキシ樹脂成形材料D	9	10	11	12	13
半導体素子搭載用基板外形	縦60mm×横120mm×厚さ0.6mm				
半導体素子外形	縦9mm×横8mm×厚さ0.4mm				
半導体素子パンプ径	145 $\mu$ m				
半導体素子パンプピッチ	200 $\mu$ m				
半導体素子パンプ数	160個				
半導体素子封止外形	縦50mm×横110mm×厚さ0.8mm				

表31

項目	比較例D		
	7	8	9
エポキシ樹脂成形材料D	5	6	8
半導体素子搭載用基板外形	縦60mm×横120mm×厚さ0.6mm		
半導体素子外形	縦9mm×横8mm×厚さ0.4mm		
半導体素子パンプ径	145 $\mu$ m		
半導体素子パンプピッチ	200 $\mu$ m		
半導体素子パンプ数	160個		
半導体素子封止外形	縦50mm×横110mm×厚さ0.8mm		

- 5 作製した実施例D 1～D 30及び比較例D 1～D 9の半導体装置の基板反り量の試験により評価し、ガラス転移点、曲げ弾性率、成形収縮率、半導体素子成形時の充填性との比較を行った。評価結果を表32～35に示す。

表32

項目	単位	実施例D									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
エポキシ樹脂成形材料D	—	1	2	3	4	7	9	10	11	12	13
ガラス転移温度	°C	163	184	165	161	146	138	132	185	163	159
曲げ弾性率	GPa	17.8	18.3	18.5	18.5	23.8	23.4	25.6	17.1	19.7	22.2
成形収縮率	%	0.189	0.122	0.130	0.142	0.165	0.169	0.164	0.177	0.181	0.145
基板反り	mm	0.9	1.1	1.1	1.0	4.5	3.8	4.2	1.1	2.4	1.8
成形時の充填率	面積%	100	100	100	100	66	100	71	100	100	75

表33

項目	単位	実施例D									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
エポキシ樹脂成形材料D	-	1	2	3	4	7	9	10	11	12	13
ガラス転移温度	°C	163	184	165	161	146	138	132	185	163	159
曲げ弾性率	GPa	17.8	18.3	18.5	18.5	23.8	23.4	25.6	17.1	19.7	22.2
成形収縮率	%	0.189	0.122	0.130	0.142	0.165	0.169	0.164	0.177	0.181	0.145
基板反り	mm	1.5	1.6	1.4	1.5	4.9	4.0	4.8	1.7	2.8	2.2
成形時の充填率	面積%	100	100	100	100	54	90	71	98	94	71

表34

項目	単位	実施例D									
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
エポキシ樹脂成形材料D	-	1	2	3	4	7	9	10	11	12	13
ガラス転移温度	°C	163	184	165	161	146	138	132	185	163	159
曲げ弾性率	GPa	17.8	18.3	18.5	18.5	23.8	23.4	25.6	17.1	19.7	22.2
成形収縮率	%	0.189	0.122	0.130	0.142	0.165	0.169	0.164	0.177	0.181	0.145
基板反り	mm	1.8	2.0	1.9	1.9	5.0	4.3	5.0	2.0	3.1	2.5
成形時の充填率	面積%	100	100	100	100	66	77	52	88	84	58

表35

項目	単位	比較例D								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
エポキシ樹脂成形材料D	-	5	6	8	5	6	8	5	6	8
ガラス転移温度	°C	140	142	118	140	142	118	140	142	118
曲げ弾性率	GPa	21.6	22.3	20.8	21.6	22.3	20.8	21.6	22.3	20.8
成形収縮率	%	0.344	0.339	0.362	0.344	0.339	0.362	0.344	0.339	0.362
基板反り	mm	10.5	12.8	8.8	13.6	15.1	10.2	15.5	18.0	12.7
成形時の充填率	面積%	62	84	95	52	77	84	41	63	71

- 5 TMA 法（示差膨張方式）に基づくガラス転移温度が  $150^{\circ}\text{C}$  以上、JIS K6911 に基づく曲げ弾性率が  $19\text{GPa}$  以下、JIS K6911 に基づく成形収縮率が  $0.2\%$  以下の条件のいずれも満たさないエポキシ樹脂成形材料 5、6 及び 8 で封止した比較例 1～9 は、いずれも基板反りが大きく、また成形時の充填性も良好ではない。

- 10 これに対し、上記条件の少なくとも 1 つの条件を満たすエポキシ樹脂成形材料 1～4、7 及び 9～10 で封止した実施例 1～30 は基板反りが小さく、また成形時の充填性も良好である。上記条件全てを満たすエポキシ樹脂成形材料 1～4 及び 11 で封止した実施例は基板反りが  $2.0\text{mm}$  以下と特に良好であり、また成形時の充填性もボイドの発生が少なく特に良好である。

#### 〔評価方法〕

- 15 (1) スパイラルフロー

EMMI-1-66 に準じたスパイラルフロー測定用金型を用いて、封止用エポキシ樹脂成形材料をトランスファ成形機により、金型温度  $180^{\circ}\text{C}$ 、成形圧力  $6.9\text{MPa}$ 、硬化時間 90 秒の条件で成形し、流動距離 (inch) を求めた。

- (2) 円板フロー

- 20  $200\text{mm}$  (W)  $\times$   $200\text{mm}$  (D)  $\times$   $25\text{mm}$  (H) の上型と  $200\text{mm}$  (W)  $\times$   $200\text{mm}$  (D)  $\times$   $15\text{mm}$  (H) の下型を有する円板フロー測定用平板金型を用いて、精秤した試料（封止用エポキシ樹脂成形材料） $5\text{g}$  を  $180^{\circ}\text{C}$  に加熱した下型中心部にのせ、5 秒後に、 $180^{\circ}\text{C}$  に加熱した上型を閉じて、荷重  $78\text{N}$ 、硬化時間 90 秒の条件で圧縮成形し、ノギスで成形品の長径 (mm) 及び短径 (mm) を測定

して、その平均値 (mm) を円板フローとした。

### (3) 熱時硬度

封止用エポキシ樹脂成形材料を金型温度 180℃、成形圧力 6.9 MPa、硬化時間 90 秒の条件で成形し、直径 50 mm×厚さ 3 mm の円板に成形し、成形後直ちに

5 ショア D 型硬度計を用いて測定した。

### (4) 曲げ弾性率

JIS K6911 に準じた曲げ試験片成形用金型を用いて、トランスファ成形機により、金型温度 180℃、成形圧力 6.9 MPa、硬化時間 90 秒の条件で成形した後、180℃で 5 時間後硬化を行い、JIS K6911 記載の曲げ試験法に従って曲げ弾性率を測

10 定した。

### (5) 成形収縮率

JIS K6911 に準じた成形収縮率測定用金型を用いて、トランスファ成形機により、金型温度 180℃、成形圧力 6.9 MPa、硬化時間 90 秒の条件で成形した後、180℃で 5 時間後硬化を行い、JIS K6911 記載の成形収縮率試験法に従って成形収縮

15 率を測定した。

### (6) ガラス転移温度

20 mm x 4 mm x 4 mm の試験片が作製される金型を用い、トランスファ成形機により、金型温度 180℃、成形圧力 6.9 MPa、硬化時間 90 秒の条件で成形した後、180℃で 5 時間後硬化を行った後、(株) マックサイエンス製 TMA 装置 (TSC1000)

20 を用い、TMA 法 (示差膨張方式) によりガラス転移温度及び熱膨張係数を測定した。

### (7) 基板反り量

水平で平滑な面に樹脂成形後のフリップチップ BGA 基板を置き、基板の長手方向の一端を 50 g の分銅で固定し、もう一端の平滑な面からの浮き寸法を金尺を用いて 1/10 mm まで読み取る。

(8) 成形時の充填率

超音波探査映像装置（日立建機社製HYE-HOCUS型）を用いて、半導体装置の透視観察を行って、封止面積に対する充填されている面積の割合（面積％）を算出し、評価した。

5

産業上の利用可能性

本発明のフリップチップ実装用の封止用エポキシ樹脂成形材料は、アンダーフィル材として要求される高い充填性を有し、ボイド等の成形不良が少ないため、その工業的価値は大である。また本発明のフリップチップ実装用の封止用エポキシ樹脂成形材料は、アンダーフィル材として要求される低反り性を有し、良好な流動特性を示すため、その工業的価値は大である。

前述したところが、この発明の好ましい実施形態であること、多くの変更及び修正をこの発明の精神と範囲とにそむくことなく実行できることは当業者によって了承されよう。

15

## 請 求 の 範 囲

1. (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤及び (C) 無機充填剤を含む封止用エポキシ樹脂成形材料であって、
- 5 前記無機充填剤 (C) は、平均粒径が  $12\ \mu\text{m}$  以下で、且つ比表面積が  $3.0\ \text{m}^2/\text{g}$  以上である封止用エポキシ樹脂成形材料。
2. (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤及び (C) 無機充填剤を含む封止用エポキシ樹脂成形材料であって、
- 10 前記無機充填剤 (C) は、最大粒径が  $63\ \mu\text{m}$  以下で、且つ粒子径  $20\ \mu\text{m}$  以上の無機充填剤を  $5\ \text{wt.}\%$  以上含有する封止用エポキシ樹脂成形材料。
3. (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤及び (C) 無機充填剤を含む封止用エポキシ樹脂成形材料であって、
- 15 前記 (C) 無機充填剤は、平均粒径が  $15\ \mu\text{m}$  以下、比表面積が  $3.0\sim6.0\ \text{m}^2/\text{g}$  であり、(a 1) ~ (d 1) の構成を 1 以上を備える半導体装置に用いられる封止用エポキシ樹脂成形材料。
  - (a 1) フリップチップの bumps 高さが  $150\ \mu\text{m}$  以下である
  - (b 1) フリップチップの bumps ピッチが  $500\ \mu\text{m}$  以下である
  - 20 (c 1) 半導体チップの面積が  $25\ \text{mm}^2$  以上である
  - (d 1) 封止材の総厚さが  $2\ \text{mm}$  以下である
4. (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤及び (C) 無機充填剤を含む封止用エポキシ樹脂成形材料であって、

前記封止用エポキシ樹脂成形材料は、TMA法に基づくガラス転移温度が150℃以上、JIS-K6911に基づく曲げ弾性率が19GPa以下、JIS-K6911に基づく成形収縮率が0.2%以下の条件の少なくとも1つの条件を満たす封止用エポキシ樹脂成形材料。

5

5. (A) エポキシ樹脂の150℃における溶融粘度が2ポイズ以下である請求項1～4のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

6. (A) エポキシ樹脂がビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、硫黄原子含有エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂及びトリフェニルメタン型エポキシ樹脂の少なくとも1種を含有する請求項1～4のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

15 7. (B) 硬化剤の150℃における溶融粘度が2ポイズ以下である請求項1～4のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

8. (B) 硬化剤がビフェニル型フェノール樹脂、アラルキル型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、トリフェニルメタン型フェノール樹脂及び  
20 ノボラック型フェノール樹脂の少なくとも1種を含有する請求項1～4のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

9. (F) 硬化促進剤をさらに含有する請求項1～4のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

10. 前記無機充填剤 (C) は、粒子径  $12\ \mu\text{m}$  以下が  $50\ \text{wt.}\%$  以上、粒子径  $24\ \mu\text{m}$  以下が  $70\ \text{wt.}\%$  以上、粒子径  $32\ \mu\text{m}$  以下が  $80\ \text{wt.}\%$  以上、粒子径  $48\ \mu\text{m}$  以下が  $90\ \text{wt.}\%$  以上の条件のうち少なくとも1つの条件を満たす請求項 5 記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

11. (C) 無機充填剤の平均粒径が  $10\ \mu\text{m}$  以下である請求項 1～3 のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

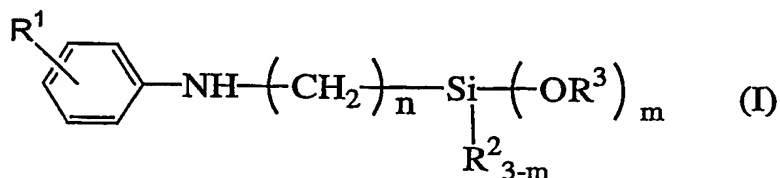
- 10 12. (C) 無機充填剤の比表面積が  $3.5\sim 5.5\ \text{m}^2/\text{g}$  である請求項 1～3 のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

13. さらに、(D) カップリング剤を含有する請求項 1～4 のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

15

14. (D) カップリング剤が (D2) 2級アミノ基を有するシランカップリング剤を含有する請求項 13 に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

15. (D2) 2級アミノ基を有するシランカップリング剤が下記一般式 (I) で示される化合物を含有する請求項 14 に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。



(ここで、 $\text{R}^1$  は水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基及び炭素数 1～2 のアルコキ

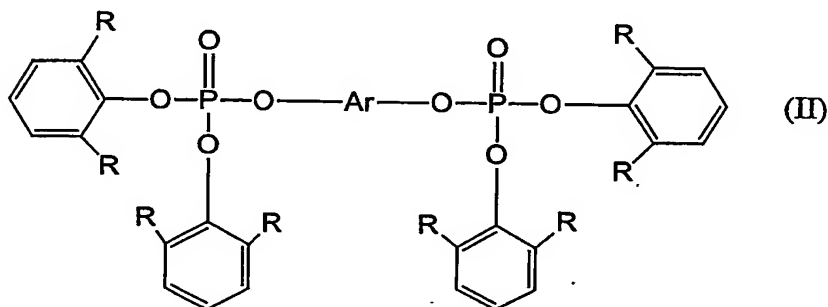


シ基から選ばれ、 $R^2$ は炭素数1～6のアルキル基及びフェニル基から選ばれ、 $R^3$ はメチル基又はエチル基を示し、 $n$ は1～6の整数を示し、 $m$ は1～3の整数を示す。）

16. さらに、(E) リン化合物を含有する請求項1～4のいずれかに記載の封止用  
5 エポキシ樹脂成形材料。

17. (E) リン化合物がリン酸エステルを含有する請求項16に記載の封止用エ  
ポキシ樹脂成形材料。

10 18. リン酸エステルが下記一般式 (II) で示される化合物を含有する請求項1  
7に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

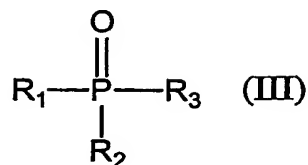


(ここで、式中の8個のRは炭素数1～4のアルキル基を示し、全て同一でも異なっ  
ていてもよい。Arは芳香族環を示す。)

15

19. (E) リン化合物がホスフィンオキサイドを含有する請求項16に記載の封  
止用エポキシ樹脂成形材料。

20. ホスフィンオキサイドが下記一般式 (III) で示される化合物を含有する  
20 請求項19に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。



(ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基及び水素原子を示し、すべて同一でも異なってもよい。ただしすべてが水素原子である場合を除く。)

5

21. (a1)～(f1)の構成を1以上を備える半導体装置に用いる請求項1～3のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

(a1) フリップチップのバンプ高さが150  $\mu\text{m}$ 以下である

(b1) フリップチップのバンプピッチが500  $\mu\text{m}$ 以下である

10 (c1) 半導体チップの面積が25  $\text{mm}^2$ 以上である

(d1) 封止材の総厚さが2  $\text{mm}$ 以下である

(e1) フリップチップのバンプ数が100個以上である

(f1) 成型時のエアベント厚みが40  $\mu\text{m}$ 以下である

15 22. (a2)～(f2)の構成を1以上を備える半導体装置に用いる請求項1～3のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

(a2) フリップチップのバンプ高さが100  $\mu\text{m}$ 以下である

(b2) フリップチップのバンプピッチが400  $\mu\text{m}$ 以下である

(c2) 半導体チップの面積が50  $\text{mm}^2$ 以上である

20 (d2) 封止材の総厚さが1.5  $\text{mm}$ 以下である

(e2) フリップチップのバンプ数が150個以上である

(f2) 成型時のエアベント厚みが30  $\mu\text{m}$ 以下である

23. (D) カップリング剤の充填材被覆率が0.3～1.0である請求項13のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- 5 24. 200℃/1hr加熱後の加熱減量率が0.25重量%以下である請求項13のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
25. 200℃/1hr加熱後の加熱減量率が0.25重量%以下である請求項23に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- 10
26. 以下の(c1)、(d1)、(g1)の構成を1以上備える半導体装置に用いる請求項4に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- (c1) 半導体チップの面積が25mm<sup>2</sup>以上である
- (d1) 封止材の総厚さが2mm以下である
- 15 (g1) 一括成形方式の封止材成形面積が3000mm<sup>2</sup>以上である
27. 以下の(c2)、(d2)、(g2)の構成を1以上備える半導体装置に用いる請求項4に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- (c2) 半導体チップの面積が50mm<sup>2</sup>以上である
- 20 (d2) 封止材の総厚さが1.5mm以下である
- (g2) 一括成形方式の封止材成形面積が5000mm<sup>2</sup>以上である。
28. 半導体装置の反りが5.0mm以下である請求項4に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

29. 半導体装置の反りが2.0mm以下である請求項4に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

5 30. (C)無機充填剤含有率がエポキシ樹脂成形材料に対して70～90wt%である請求項4に記載のエポキシ樹脂成形材料。

31. (A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤及び(C)無機充填剤を含む封止用エポキシ樹脂成形材料により封止された半導体装置。

10

32. 以下の(a1)～(f1)の構成を1以上を備える請求項29記載の半導体装置。

(a1) フリップチップの bumps 高さが150μm以下である

(b1) フリップチップの bumps ピッチが500μm以下である

15 (c1) 半導体チップの面積が25mm<sup>2</sup>以上である

(d1) 封止材の総厚さが2mm以下である

(e1) フリップチップの bumps 数が100個以上である

(f1) 成型時のエアベント厚みが40μm以下である

20 33. 以下の(a2)～(f2)の構成を1以上を備える請求項29記載の半導体装置。

(a2) フリップチップの bumps 高さが100μm以下である

(b2) フリップチップの bumps ピッチが400μm以下である

(c2) 半導体チップの面積が50mm<sup>2</sup>以上である

- (d 2) 封止材の総厚さが1.5 mm以下である
- (e 2) フリップチップのバンプ数が150個以上である
- (f 2) 成型時のエアベント厚みが30  $\mu$ m以下である

5 34. 以下の(c 1)、(d 1)、(g 1)の構成を1以上を備える請求項29記載の半導体装置。

- (c 1) 半導体チップの面積が25 mm<sup>2</sup>以上である
- (d 1) 封止材の総厚さが2 mm以下である
- (g 1) 一括成形方式の封止材成形面積が3000 mm<sup>2</sup>以上である

10

35. 以下の(c 2)、(d 2)、(g 2)の構成を1以上備える請求項29記載の半導体装置。

- (c 2) 半導体チップの面積が50 mm<sup>2</sup>以上である
- (d 2) 封止材の総厚さが1.5 mm以下である

15 (g 2) 一括成形方式の封止材成形面積が5000 mm<sup>2</sup>以上である。

1/2

FIG.1

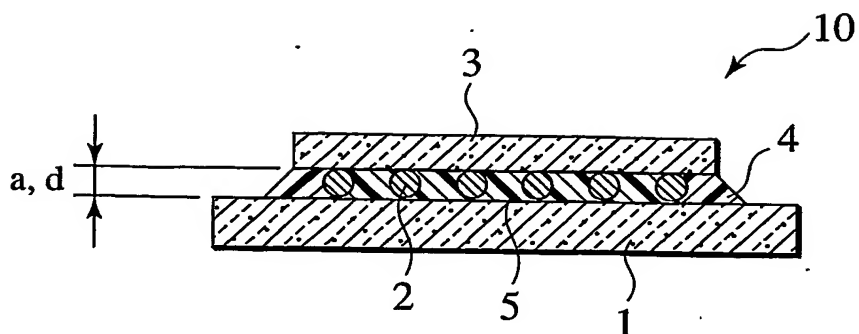


FIG.2

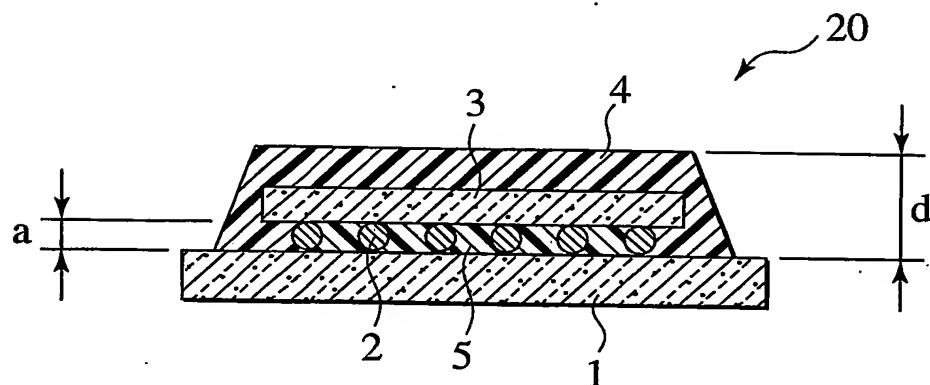
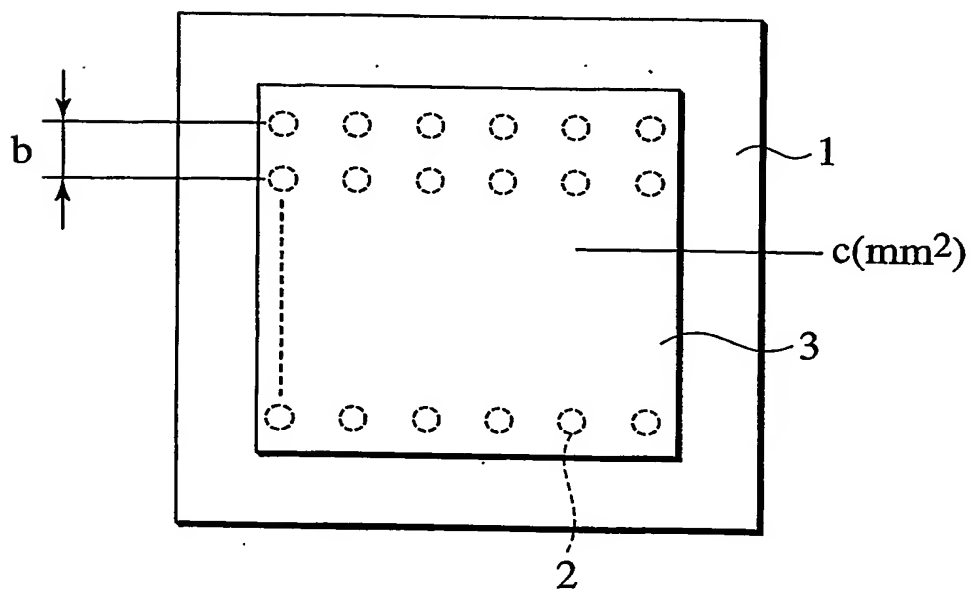
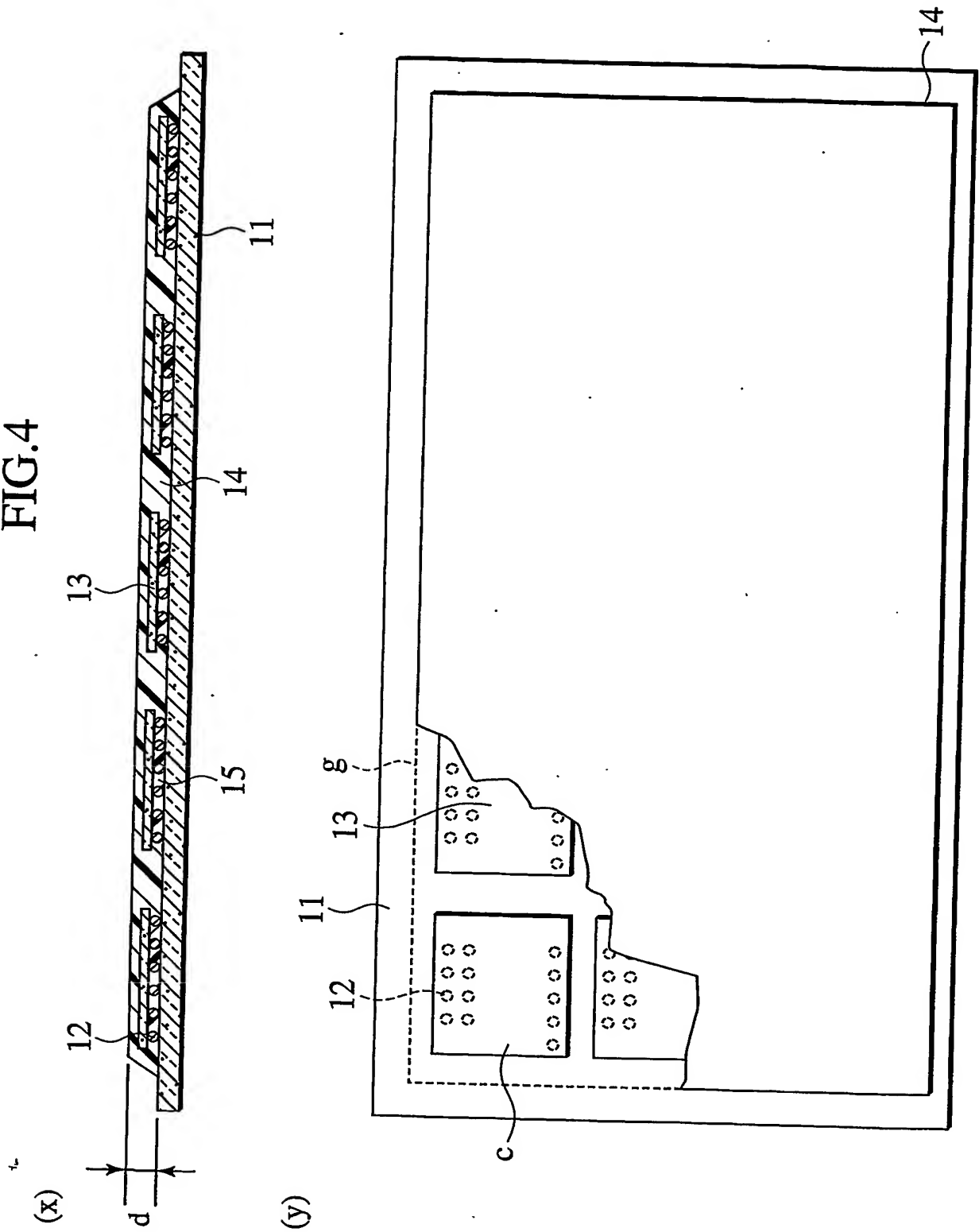


FIG.3



2/2

FIG.4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L63/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L63/00-63/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPIL Derwent

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-82243 A (Nitto Denko Corp.), 19 March, 2003 (19.03.03), Full text (Family: none)	1-13, 16, 21-22, 26-35 14-15, 17-20, 23-25
Y		
X	JP 2001-151866 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 June, 2001 (05.06.01), Full text (Family: none)	1-16, 21-35 17-20
Y		
X	JP 10-101906 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 21 April, 1998 (21.04.98), Full text (Family: none)	1-7, 9-15, 21-27, 30-35 16-20, 23-25
Y		

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 June, 2004 (22.06.04)Date of mailing of the international search report  
13 July, 2004 (13.07.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005004

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-158365 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 16 June, 1998 (16.06.98), Full text (Family: none)	1-6, 9-13, 30-31 14-20, 23-25
Y		
X	JP 3-177450 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 01 August, 1991 (01.08.91), Full text (Family: none)	1-4, 9-13, 21-22, 26-27, 30-35 14-20, 23-25
Y		
X	JP 2001-131391 A (Toray Industries, Inc.), 15 May, 2001 (15.05.01), Full text (Family: none)	1, 9-13, 31 14-20, 23-25
Y		
X	JP 2002-322345 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 08 November, 2002 (08.11.02), Full text (Family: none)	1, 9-13, 31 14-20, 23-25
Y		
X	JP 2000-53844 A (Toshiba Chemical Corp.), 22 February, 2000 (22.02.00), Full text (Family: none)	1, 3-4, 9-13, 21-22, 26-27, 30-35 14-20, 23-25
Y		
X	JP 11-106480 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 20 April, 1999 (20.04.99), Full text (Family: none)	2, 9, 11, 13, 21-22, 31 5-8, 14-20, 23-25
Y		
X	WO 02/24808 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 March, 2002 (28.03.02), Full text (Family: none)	3-9, 13-18, 21-35 11-12, 19-20
Y		
X	JP 2003-26769 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 29 January, 2003 (29.01.03), Full text (Family: none)	4-9, 13, 21-22, 26-35 14-20, 23-25
Y		
P, X	JP 2004-59779 A (Toyota Motor Corp.), 26 February, 2004 (26.02.04), Full text (Family: none)	1, 3-15, 21-22, 26-27, 31-35
P, X	JP 2003-321594 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 November, 2003 (14.11.03), Full text (Family: none)	1, 4-8, 10-12, 30-35

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005004

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-323090 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.99), Full text (Family: none)	14-18
Y	JP 63-245947 A (Nitto Denko Corp.), 13 October, 1988 (13.10.88), Full text (Family: none)	19-20
Y	JP 10-114853 A (Hitachi, Ltd.), 06 May, 1998 (06.05.98), Full text & US 6097100 A1	19-20
Y	JP 2000-273287 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Full text (Family: none)	23-25
Y	JP 7-242731 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 19 September, 1995 (19.09.95), Full text (Family: none)	23-25
Y	JP 7-122683 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 12 May, 1995 (12.05.95), Full text (Family: none)	23-25
A	JP 2002-97258 A (Toray Industries, Inc.), 02 April, 2002 (02.04.02), Full text (Family: none)	1-35
A	JP 11-302506 A (Kabushiki Kaisha Tatsumori), 02 November, 1999 (02.11.99), Full text (Family: none)	1-35

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/005004

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
IntCl<sup>7</sup> C08L63/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
IntCl<sup>7</sup> C08L63/00-63/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPIL Derwent

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-82243 A (日東電工株式会社)2003.03.19, 全文 (ファミリーなし)	1-13, 16, 21-2 2, 26-35
Y		14-15, 17-20, 23-25
X	JP 2001-151866 A (日立化成工業株式会社)2001.06.05, 全文 (ファミリーなし)	1-16, 21-35
Y		17-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.06.2004

国際調査報告の発送日

13.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加賀 直人

4 J

9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-101906 A (信越化学工業株式会社)1998. 04. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-7, 9-15, 21-27, 30-35
Y		16-20, 23-25
X	JP 10-158365 A (住友ベークライト株式会社)1998. 06. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-6, 9-13, 30-31
Y		14-20, 23-25
X	JP 3-177450 A (日立化成工業株式会社)1991. 08. 01, 全文 (ファミリーなし)	1-4, 9-13, 21-22, 26-27, 30-35
Y		14-20, 23-25
X	JP 2001-131391 A (東レ株式会社)2001. 05. 15, 全文 (ファミリーなし)	1, 9-13, 31
Y		14-20, 23-25
X	JP 2002-322345 A (松下電工株式会社)2002. 11. 08, 全文 (ファミリーなし)	1, 9-13, 31
Y		14-20, 23-25
X	JP 2000-53844 A (東芝ケミカル株式会社)2000. 02. 22, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-4, 9-13, 21-22, 26-27, 30-35
Y		14-20, 23-25
X	JP 11-106480 A (住友ベークライト株式会社)1999. 04. 20, 全文 (ファミリーなし)	2, 9, 11, 13, 21-22, 31
Y		5-8, 14-20, 23-25
X	WO 02/24808 A (日立化成工業株式会社)2002. 03. 28, 全文 (ファミリーなし)	3-9, 13-18, 21-35
Y		11-12, 19-20
X	JP 2003-26769 A (日立化成工業株式会社)2003. 01. 29, 全文 (ファミリーなし)	4-9, 13, 21-22, 26-35
Y		14-20, 23-25

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP 2004-59779 A (トヨタ自動車株式会社)2004. 02. 26, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-15, 21-2 2, 26-27, 31-3 5
P X	JP 2003-321594 A (日立化成工業株式会社)2003. 11. 14, 全文 (ファミリーなし)	1, 4-8, 10-12, 30-35
Y	JP 11-323090 A (日立化成工業株式会社)1999. 11. 26, 全文 (ファミリーなし)	14-18
Y	JP 63-245947 A (日東電工株式会社)1988. 10. 13, 全文 (ファミリーなし)	19-20
Y	JP 10-114853 A (株式会社日立製作所)1998. 05. 06, 全文 & US 6097100 A1	19-20
Y	JP 2000-273287 A (信越化学工業株式会社)2000. 10. 03, 全文 (ファミリーなし)	23-25
Y	JP 7-242731 A (住友ベークライト株式会社)1995. 09. 19, 全文 (ファミリーなし)	23-25
Y	JP 7-122683 A (住友ベークライト株式会社)1995. 05. 12, 全文 (ファミリーなし)	23-25
A	JP 2002-97258 A (東レ株式会社)2002. 04. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-35
A	JP 11-302506 A (株式会社龍森)1999. 11. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-35